UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE

Année 1902-1903 N° 1

ÉTUDE CHIMIQUE
DE
NOUVEAUX COMPOSÉS DU BISMUTH

THÈSE

POUR LE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

MENTION PHARMACIE

Présentée et soutenue publiquement en Décembre 1902

PAR

PAUL FREBAULT

Pharmacien de 1re classe

NOMS DES EXAMINATEURS { MM. FREBAULT, *président.* ; BRÆMER, MARIE, ALOY, } *assesseurs.*

TOULOUSE

IMPRIMERIE G. BERTHOUMIEU

15, RUE DENFERT-ROCHEREAU, 15

1902

UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE

Année 1902-1903 N° 1

ÉTUDE CHIMIQUE
DE
NOUVEAUX COMPOSÉS DU BISMUTH

THÈSE

POUR LE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

MENTION PHARMACIE

Présentée et soutenue publiquement en Décembre 1902

PAR

PAUL FREBAULT

Pharmacien de 1re classe

MEMBRE DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

ACAD. DE MED. DE PHARM. DE TOULOUSE

NOMS DES EXAMINATEURS : MM. FREBAULT, *président*. — BRÆMER, MARIE, ALOY, *assesseurs*.

TOULOUSE

IMPRIMERIE G. BERTHOUMIEU

15, RUE DENFERT-ROCHEREAU, 15

1902

FACULTÉ MIXTE DE MEDECINE ET DE PHARMACIE

DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

TABLEAU DU PERSONNEL

Doyen	MM. CAUBET.
Assesseur	FRÉBAULT.

PROFESSEURS

Anatomie	MM. CHARPY.
Histologie normale	TOURNEUX.
Physiologie	ABELOUS.
Anatomie pathologique	TAPIE.
Pathologie et Thérapeutique générales	HERRMANN.
Pathologie interne	ANDRÉ.
Pathologie externe	PÉNIÈRES.
Médecine opératoire	LABÉDA.
Thérapeutique	SAINT-ANGE.
Hygiène	GUIRAUD.
Clinique médicale	CAUBET. MOSSÉ.
Clinique chirurgicale	JEANNEL. CHALOT.
Clinique des maladies cutanées et syphilitiques	AUDRY.
Clinique des maladies mentales	RÉMOND.
Pharmacie	DUPUY.
Chimie et toxicologie	FRÉBAULT.
Matière médicale	BRÆMER.
Histoire naturelle	LAMIC.

CHARGÉS DE COURS

Anatomie topographique	MM. SOULIÉ.
Physique	MARIE.
Chimie	ALOY.
Histoire naturelle	SUIS.
Médecine légale	GUILHEM.
Bactériologie	MOREL.
Clinique des maladies des enfants	BÉZY.
Clinique obstétricale	AUDEBERT.
Clinique ophthalmologique	FRENKEL.
Hydrologie	GARRIGOU.
Pathologie expérimentale	MAUREL.
Cours théorique d'obstétrique aux sages-femmes	AUDEBERT.
Cours élémentaire aux sages-femmes	N...

AGRÉGÉS EN EXERCICE

Pathologie interne et médecine légale	MM. MOREL. RISPAL. FRENKEL.
Chirurgie	BAUBY. CESTAN.
Accouchements	AUDEBERT.
Anatomie et Histologie	SOULIÉ.
Physiologie	BARDIER.
Chimie	N...
Physique	CLUZET.
Pharmacie	RIBAUT.

Secrétaire de la Faculté — CHAUDRON.

La Faculté déclare n'être pas responsable des opinions émises par les candidats. (Délibération en date du 12 mai 1891.)

SPÉCIALITÉ DE THÈSES — Toulouse. — Imp. G. Berthoumieu rue Denfert-Rochereau, 15. — RAPIDE EXÉCUTION

A MON PÈRE

A MA FAMILLE

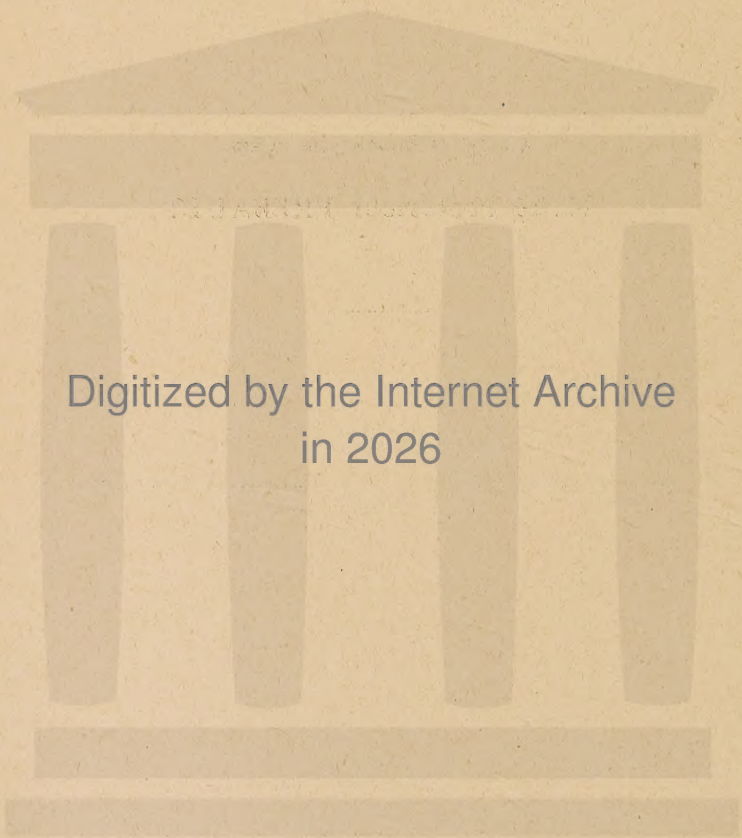
A MES AMIS

A MON PRÉSIDENT DE THÈSE

M. le Professeur FREBAULT

A M. ALOY

Chargé du Cours de chimie biologique et de Conférences de chimie minérale à la Faculté.


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546518_0078

INTRODUCTION

Le bismuth était probablement connu des Anciens, qui le confondaient avec le plomb et l'étain.

C'est dans un écrit de l'auteur pseudonyme des ouvrages de Basile Valentin, qui appartient à la fin du quinzième siècle (1), qu'on trouve pour la première fois le nom de *wismuth* : « L'antimoine est le bâtard du plomb, de même que le *wismuth*, ou marcassite, est le bâtard de l'étain (2). » A la fin du dix-septième siècle on le prenait encore pour une variété de plomb.

En 1707, Lémery (3) le considère comme un métal particulier, mais on supposait généralement à cette époque que le bismuth était un corps composé et les pharmacopées donnaient une recette pour le préparer avec de l'étain, de l'arsenic, du tartre et du nitre.

Dans un travail assez complet publié dans les *Mémoires de l'Académie des Sciences* de 1753 (4), Geoffroy (le

(1) Hoefer, *Histoire de la Chimie*, t. I, p. 454.

(2) Basile Valentin, *Offenbahrung der verborgenen Handgriffe und Erfurth*, année 1624, XII, p. 38.

(3) Lémery (le fils), *Mémoires de l'Académie des Sciences*, année 1707, p. 329.

(4) Geoffroy (le fils), *Mémoires de l'Académie royale des Sciences*, année 1753, p. 296.

fils) démontre que le bismuth est un semi-métal analogue au plomb.

Davy en 1812 (1), Lagerhjelm en 1814 (2), Sérullas en 1828 (3), font connaître plusieurs combinaisons du bismuth avec l'oxygène, le soufre, le chlore et le brome.

Depuis cette époque ce fut un des corps les plus en vue de la chimie minérale. Mais, malgré les nombreux travaux auxquels ils ont donné lieu, les composés du bismuth sont encore assez mal connus. Les oxydes en particulier appellent de nouvelles recherches. Il en est de même des combinaisons du bismuth avec certains acides organiques importants, tels que l'acide acétique ou l'acide formique.

Parmi les composés oxygénés, l'acide bismuthique a de suite attiré mon attention. Tous les auteurs classiques insistant sur le peu de confiance qu'on devait accorder aux combinaisons amorphes et mal définies décrites sous le nom de bismuthates, c'est cette partie de l'histoire du bismuth sur laquelle ont d'abord porté mes recherches.

Les sels de l'acide bismuthique constituent donc la **Première Partie** de ma thèse.

Dans la **Seconde Partie,** je me suis occupé des *combinaisons du chlorure et du bromure de bismuth avec les*

(1) John Davy, Compte rendu de quelques expériences sur les combinaisons des différents métaux, *Philosophical transactions,* année 1812, 1re partie, p. 169.

(2) P. Lagerhjelm, Expériences pour déterminer la proportion dans laquelle le bismuth s'unit au soufre et à l'oxygène, *Annales of philosophy* (nov. 1814).

(3) Sérullas, Bromures d'arsenic et de bismuth et sur le bromure d'antimoine, *Annales de chimie et de physique,* année 1828, t. XXXVIII, p. 318.

chlorures et les bromures alcalins et j'ai cherché à préparer les *bromhydrates de bromure* correspondants.

La **Troisième Partie** est consacrée aux *acétates de bismuth*.

Ce travail a été entrepris sur les conseils de M. Aloy, chargé du cours de chimie biologique et de conférences de chimie minérale à la Faculté. Je le prie d'agréer l'expression de ma reconnaissance pour la grande bienveillance qu'il m'a toujours manifestée pendant le temps que j'ai travaillé dans son laboratoire.

J'adresse tous mes remerciements à M. le professeur Frebault pour l'intérêt qu'il m'a témoigné, pour les précieux avis qu'il m'a souvent apportés, enfin pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence de ma thèse.

Je remercie également d'une façon bien sincère tous mes maîtres de la Faculté de Toulouse et ceux de l'Ecole de Pharmacie de Paris, dont les leçons m'ont été si utiles au cours de mes études.

PREMIÈRE PARTIE

Les Sels de l'acide bismuthique

Sur les composés oxygénés du bismuth

Les principaux composés oxygénés du bismuth sont, comme l'on sait, le sous-oxyde Bi^2O^2, le protoxyde Bi^2O^3 dont l'hydrate est Bi^2O^3, H^2O, l'oxyde intermédiaire Bi^2O^4 et l'acide bismuthique BiO^3H dérivant de l'anhydride Bi^2O^5.

Jusqu'à ces dernières années, une grande confusion régnait parmi ces différents corps. En effet :

Les modes de préparation du sous-oxyde Bi^2O^2, soit par l'action de l'air sur le bismuth fondu, soit par la réduction de l'oxyde Bi^2O^3 au moyen du chlorure stanneux en présence de la potasse, ont été reconnus faux par MM. Vanino et Treubert (1). D'une

(1) L. Vanino et F. Treubert, Sur l'oxydule de bismuth, *Deutch Chem Gesellsch*, année 1898, t. XXXI, p. 1113, et année 1899, t. XXXII, p. 1072.

étude sérieuse à laquelle ces chimistes ont soumis ces deux procédés, il résulte que l'oxydation directe du bismuth donne un mélange de bismuth et d'oxyde et que dans la réduction de l'oxyde par le chlorure stanneux il se produit du bismuth et non du sous-oxyde.

L'oxyde de bismuth ordinaire Bi^2O^3, H^2O, obtenu en précipitant une solution de chlorure ou d'azotate de bismuth par la potasse ou l'ammoniaque en léger excès, n'est pas pur. Il contient une forte proportion d'acide chlorhydrique ou azotique et le contact avec l'alcali, loin de détruire le sous-sel, en augmente la proportion.

Le procédé de préparation de l'acide bismuthique, décrit par Bœdecker et Deichmann (1) et consistant à décomposer l'azotate de bismuth par le cyanure de potassium, a été reconnu complètement erroné par C. Hoffmann (2). Celui-ci constata qu'il se formait dans ces conditions de l'oxyde de bismuth dont la coloration brune était due à du sous-sulfure Bi^2S^2 provenant de la présence de sulfocyanate de potassium dans le cyanure employé.

Quant aux travaux accomplis en vue d'obtenir des sels de l'acide bismuthique, ils ont conduit à des résultats tellement contradictoires que l'existence même des bismuthates est encore problématique.

(1) Bœdecker et Deichman, Sur l'acide bismuthique, *Annalen der Chemie und Pharm.*, année 1862, t. CXXIII, p. 61.

(2) C. Hoffmann, Recherches sur l'acide bismuthique, *Liebig's Annalen der Chemie*, année 1885, t. CCXXIII, p. 110.

On voit combien ces divers composés oxygénés du bismuth étaient mal connus, lorsque les récents travaux de M. Tanatar sur le sous-oxyde et ceux de M. Thibault sur l'oxyde, vinrent dissiper l'incertitude qui régnait sur deux d'entre eux.

En effet, M. Tanatar (1) obtint l'an dernier du sous-oxyde de bismuth en calcinant doucement dans un courant d'anhydride carbonique de l'oxalate de bismuthyle $C^2O^4(BiO)^2$.

Presque en même temps, M. P. Thibault (2) fit, à l'Ecole de Pharmacie de Paris, des recherches qui lui permirent de préparer à l'état de pureté l'hydrate bismutheux $Bi^2O^3.H^2O$. Ayant eu l'occasion, au cours de mes essais, de me servir de cet oxyde hydraté, j'en décrirai sommairement la préparation. Elle consiste à précipiter l'oxyde de bismuth d'une solution alcaline par un acide au lieu de précipiter la solution acide par un alcali, en profitant de la propriété que possède l'oxyde de bismuth de se dissoudre dans les solutions de potasse en présence de glycérine.

On commence par dissoudre l'azotate de bismuth cristallisé dans l'eau additionnée de glycérine, puis on verse dans une solution de potasse contenant assez d'alcali pour que celui-ci soit en excès, enfin on sature par l'acide sulfurique dilué en conservant

(1) S. Tanatar, Sous-oxyde de bismuth, *Zeitung inorg. Chemie*, année 1901, t. XXVII, p. 437.

(2) P. Thibault, Sur l'oxyde de bismuth, *Journal de Pharm. et de Chimie*, année 1901, t. XII, p. 559.

à la liqueur une légère réaction alcaline. On obtient ainsi un produit blanc, gélatineux, ne contenant ni acide azotique ni acide sulfurique. On peut le conserver sous l'eau ou le sécher à l'étuve.

Quant à l'acide bismuthique, aussi mal connu que l'étaient les oxydes précédents, il fut laissé de côté. Cet acide est cependant le plus important de tous les composés oxygénés du bismuth, car sa constitution et celle de ses sels peuvent fixer la place du bismuth dans la chimie en le rapprochant des corps de la famille de l'azote.

Sur l'acide bismuthique et ses sels

On sait que l'acide bismuthique, auquel on attribue une formule analogue à celle de l'acide azotique, a été préparé par l'action d'un courant de chlore sur de l'oxyde de bismuth en suspension dans une lessive de potasse concentrée et chaude. On obtient ainsi un précipité rouge brun qu'on lave par décantation et qu'on traite par l'acide nitrique étendu pour enlever la potasse. Il reste un composé répondant à peu près à la formule BiO^3H.

Les combinaisons de cet acide avec les alcalis ont depuis longtemps préoccupé les chimistes et de nombreux expérimentateurs se sont occupés de la question. Les résultats qu'ils ont obtenus ont été très différents :

Certains auteurs, et en particulier Jacquelain, Arppe, Hoffmann, M. André, prétendent avoir préparé des bismuthates définis.

D'autres, comme Stanislas Meunier, Muir, Hoffmeister, Robbs, Carnegie, se basant sur de nombreuses expériences, n'admettent pas l'existence de ces bismuthates.

Parmi les premiers, je parlerai surtout des travaux de Jacquelain qui, étant préparateur à l'Ecole centrale, en 1837, publia un mémoire très complet pour l'époque sur les combinaisons de l'acide bismuthique avec la potasse (1). Il décrivit trois procédés de préparation que la plupart des auteurs n'ont fait que répéter en les modifiant plus ou moins.

Le premier procédé consiste à peroxyder au contact de l'air l'oxyde de bismuth en présence de la potasse caustique en fusion. Pour cela, on chauffe de la potasse dans un creuset d'argent et quand elle est parvenue à la fusion tranquille, on y projette de l'oxyde de bismuth qui se dissout en prenant une nuance ocreuse. On enlève la potasse par des lavages à l'eau et il reste une substance brune mélangée de petits cristaux lamelleux.

Ce composé est loin d'être pur; il contient de la potasse libre qu'on ne peut lui enlever par des lavages prolongés sous peine de le décomposer com-

(1) M. Jacquelain, Mémoire sur quelques combinaisons du bismuth, *Annales de Chimie et de Physique*, année 1837 (2e série), t. LXVI, p. 113.

plètement. De plus, il est parsemé de petits globules d'argent, visibles à la loupe, car on sait que la potasse caustique attaque l'argent à haute température. L'auteur lui attribue la formule : $Bi^{16}O^{28}K^2O$.

Cette première expérience de Jacquelain fut reprise par Frémy (1), qui, après avoir calciné l'oxyde de bismuth avec de la potasse dans un creuset d'argent, traita le sel par l'eau et le fit bouillir jusqu'à ce que le bismuthate qui était d'abord jaune devint entièrement brun. En lavant alors à l'acide nitrique ce composé brun, il obtint un corps ressemblant à l'anhydride plombique, ayant pour formule Bi^2O^4, qu'il considéra comme de l'acide bismuthique anhydre.

D'après lui, le bismuthate primitivement formé est décomposé dans son ébullition avec l'eau, l'acide bismuthique se déshydrate en présence d'une liqueur alcaline et se précipite à l'état anhydre, état sous lequel il serait indécomposable par les acides tandis qu'il serait facilement décomposable à l'état hydraté.

En réalité, l'ébullition avec l'eau du composé obtenu par Jacquelain a simplement pour effet de lui faire perdre du potassium et de l'oxygène et de le transformer en oxyde intermédiaire Bi^2O^4.

Plus récemment Mestchersky (2) essaya par une

(1) E. Frémy, Recherches sur les acides métalliques, *Annales de Chimie et de Physique*, année 1884 (3e série), t. XII, p. 493.

(2) Mestchersky, Mémoire sur les sels de l'acide bismuthique, *Société Chimique russe* (sept. 1882), *Bulletin de la Société Chimique de Paris*, année 1883, t. XXXIX, p. 507.

méthode analogue à celle de Jacquelain, de combiner l'acide bismuthique à la baryte, la chaux et la magnésie.

En fondant ensemble de l'oxyde de bismuth avec de la baryte et du nitrate ou du chlorate de potassium, ce chimiste obtint des produits mal définis, noirs ou nuancés de rouge ou de brun, se décomposant en dégageant de l'oxygène dès qu'il lavait à l'eau la masse fondue. L'un d'eux fut cependant analysé et il donna commme formule approximative 14 BaO, 5 Bi^2O^5, BiO^2, 3 H^2O. Remarquons qu'il eut été plus rationnel d'employer comme oxydant, dans cette expérience, le nitrate ou le chlorate de baryum.

Quand à la chaux et la magnésie, elles ne donnèrent pas de combinaison.

Les deux autres procédés de préparation indiqués par Jacquelain consistent à peroxyder l'oxyde de bismuth par le chlore en présence de la potasse.

Reprenant d'abord le produit que Stromeyer (1) avait obtenu en faisant bouillir l'oxyde anhydre de bismuth avec le chlorate de potassium et qu'il avait appelé *peroxyde de bismuth,* Jacquelain constate qu'il contient de la potasse. Il le désigne sous le nom de *bismuthate puce de potasse* et il en donne une nouvelle méthode de préparation.

On fait arriver un courant de chlore dans une dissolution de 40 grammes de potasse dans 500 grammes

(1) A. Stromeyer, Sur les oxydes de bismuth, *Poggendorf's Annaten der Physik und Chemie,* année 1832, t. XXVI, p. 548.

d'eau tenant en suspension 6 grammes d'oxyde de bismuth. Si on a soin de maintenir la température entre 90° et 100°, l'oxyde passe du jaune serin au jaune d'ocre puis au noir violacé. On lave le précipité jusqu'à ce que le nitrate d'argent n'y décèle plus la présence du chlore et on le sèche à l'étuve.

Enfin Jacquelain reprend la préparation d'un produit rouge que cite Berzélius dans son : *Essai des proportions multiples*, sous le nom d'*oxyde pourpre de bismuth*.

Ce composé, que l'auteur appelle *bismuthate pourpre de potasse*, s'obtient comme le précédent, mais la concentration de la potasse et la température varient. On doit employer une solution de potasse saturée à froid et maintenir la liqueur à l'ébullition. Quand l'oxyde de bismuth a été transformé en un corps rouge brun, on cesse le dégagement de chlore et on laisse refroidir. On lave à l'alcool, puis à l'eau et on sèche à 100°.

Les deux produits ainsi obtenus n'ont pas une composition constante ; ils contiennent toujours un peu de chlore et de l'oxyde de bismuth non transformé. Jacquelain, se basant sur plusieurs analyses, assigne comme formule au premier : $8\,BiO^2 + K^2O + 2{,}5\,H^2O$ et au second : $7\,BiO^2 + K^2O + 1{,}5\,H^2O$.

La préparation de ces composés fut reprise par Arppe en 1845, puis par C. Hoffmann en 1885.

Arppe (1) refait le bismuthate rouge de Jacquelain

(1) A.-E. Arppe, Sur quelques combinaisons du bismuth, *Poggen-*

en employant de l'oxyde de bismuth récemment précipité et encore humide. Il constate que le composé obtenu, mis à digérer à une douce chaleur avec l'acide azotique étendu, laisse dégager du chlore, tandis que la potasse se combine à l'acide azotique. Un traitement à l'acide nitrique fort, enlève ensuite de l'oxyde de bismuth combiné, pour laisser de l'acide bismuthique rouge clair, de formule BiO^3H qui, chauffé au dessous de 130°, perd son eau et devient brun.

Il considère donc le bismuthate obtenu comme un composé mixte dans lequel l'acide bismuthique est combiné à la fois à l'oxyde de bismuth et au potassium.

D'après l'auteur, l'acide azotique étendu transformerait l'acide bismuthique hydraté en acide bismuthique jaune, modification isomérique du précédent, tandis qu'il transformerait l'acide anhydre en acide bismuthique vert. L'acide bismuthique se dissoudrait dans la potasse bouillante et par une neutralisation convenable donnerait un précipité rouge qui aurait pour formule $(BiO^3)^2KH$.

Arppe signale encore un sel floconneux blanc qui se dépose pendant le refroidissement de la liqueur ayant servi à préparer le bismuthate rouge et qu'il suppose être une combinaison de l'acide bismuthique jaune avec la potasse. Il a observé qu'en éten-

dorff's Annalen der Physik und Chemie, année 1845, t. LXIV, p. 237, et *Annalen der Chemie und Pharmacie,* année 1845, t. LVI, p. 237.

dant d'eau une solution d'acide bismuthique dans la potasse on obtient des flocons roses, qu'il croit contenir du surbismuthate potassique. Ces assertions ne sont d'ailleurs basées sur aucune analyse. Dans plusieurs cas, mais dans des conditions inexactement déterminées, ses expériences lui ont donné des composés verts.

Enfin, modifiant les procédés de Jacquelain, Arppe eut l'idée d'additionner de potasse une solution d'azotate ou de chlorure de bismuth saturée de chlore. Il obtint ainsi un précipité jaune hydraté qui, après dessiccation, avait pour formule $(Bi^2O^3)^3Bi^2O^5$.

C. Hoffmann (1) soumet également à une nouvelle étude les expériences de Jacquelain.

Il obtient des bismuthates de potassium anhydres $BiO^3K + nBi^2O^5$ en faisant passer à froid un courant de chlore à travers de l'oxyde de bismuth hydraté délayé dans de la potasse de concentration moyenne (D = 1,54) et en faisant bouillir le précipité obtenu avec de la potasse jusqu'à alcalinité. La couleur du produit varie du rouge brun au violet brun et la teneur en potassium est d'autant plus forte qu'on a employé une potasse plus concentrée, mais l'ébullition avec l'eau abaisse la teneur en potassium et le produit prend une nuance plus claire.

En faisant agir le chlore sur l'hydrate de bismuth en présence d'une lessive de potasse chaude, de con-

(1) C. Hoffmann, Recherches sur l'acide bismuthique, *Liebig's Annalen der Chemie*, année 1885, t. CCXXIII, p. 110.

centration telle qu'elle cristallise par refroidissement, l'auteur obtient des combinaisons jaune d'ocre ou rouges qu'il considère, de même que Arppe, comme des composés mixtes. D'après lui, ce seraient des bismuthates basiques de potassium et de bismuthyle de formules $BiO^4(BiO)^2K$ ou BiO^4BiOK^2.

Enfin, les dernières recherches sur ce sujet sont dues à M. G. André (1) qui présenta en 1891, à l'Académie des Sciences, un travail très sérieux sur l'acide bismuthique et ses sels.

M. André pense avoir obtenu un bismuthate de potassium plus stable que les corps précédemment décrits, en dissolvant du tribromure de bismuth dans une solution de bromure de potassium additionnée d'un excès de brome et en faisant tomber le liquide goutte à goutte dans une solution de potasse concentrée et bouillante. Il se forme ainsi un précipité brun rouge, qu'on lave à l'eau bouillante et qu'on sèche à 100°.

Ce produit n'a pas cependant une composition constante. Après plusieurs jours de lavages, il répondait à la formule : $4\ BiO^3K$, $3\ BiO^3H$, tandis qu'après un lavage de plusieurs semaines, sa composition était devenue : BiO^3K. BiO^3H.

En traitant l'un ou l'autre de ces sels par l'acide azotique, l'auteur a obtenu, non pas de l'acide bismuthique pur, mais un mélange à molécules égales

(1) G. André, Sur l'acide bismuthique, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, année 1891, t. CXIII, p. 860.

d'acide bismuthique et d'anhydride bismuthique BiO^3H, Bi^2O^5.

Bien que ces divers auteurs ne soient pas d'accord sur la composition des produits obtenus, il semble résulter de l'ensemble de leurs travaux que l'acide bismuthique peut se combiner avec la potasse pour donner un certain nombre de sels. Nous avons vu cependant que d'autres expérimentateurs avaient mis en doute l'existence de ces composés. Parmi ceux-ci :

Stanislas Meunier (1) essaya de déterminer la composition de la combinaison fauve obtenue par Jacquelain en dissolvant de l'oxyde de bismuth dans de la potasse caustique en fusion, mais il n'y put parvenir à cause du peu de stabilité du composé obtenu et de la difficulté à le séparer de l'excès d'alcali auquel il est mêlé.

Pattison Muir s'occupa beaucoup de la question, soit seul (2) soit en collaboration avec Hoffmeister et Robbs (3) ou avec Carnegie (4).

(1) Stanislas Meunier, Dissolution de quelues oxydes métalliques dans les alcalis caustiques en fusion, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, année 1865, t. LX, pp. 557 et 1233.

(2) Pattison Muir, Sur les combinaisons du bismuth, *Chemical news*, année 1876, t. XXXII, p. 277. — Sur quelques composés du bismuth, *Journal of the chemical society*, année 1877, t. I, pp. 24 et 645; t. II, pp. 40 et 128. — Sur quelques composés du bismuth, *Chemical news*, année 1878, t. XXXV, p. 216. — Sur le bismuth et sur les combinaisons du bismuth, *Journal of the chemical society*, t. XXXIX, p. 61.

(3) Pattison Muir, G.-B. Hoffmeister et C.-E. Robbs, Sur les composés du bismuth, *Journal of the chemical society*, année 1882, t. XXXIX, p. 57.

(4) Pattison Muir et D. J. Carnegie, Sur les bismuthates, *Journal of the chemical society*, année 1889, t. LV, p. 143.

Ces chimistes, s'appuyant sur de nombreuses expériences, n'admettent pas la formation de bismuthates lorsqu'on fait passer un courant de chlore dans de la potasse tenant en suspension de l'oxyde de bismuth. D'après eux, il se forme, suivant la concentration de la potasse et la température à laquelle on opère, soit de l'hydrate hypobismuthique brun Bi^2O^4, xH^2O, soit de l'hydrate bismuthique rouge Bi^2O^5, xH^2O, retenant du chlore et de l'oxyde de bismuth. Il est d'ailleurs fort difficile, si non impossible, d'isoler des composés de la forme xBi^2O^5, yK^2O ou xBi^2O^4, yK^2O, si de telles combinaisons existent en présence d'un grand excès de potasse.

En présence d'une telle divergence d'opinions, on peut se demander : 1° s'il existe des sels de l'acide bismuthique ; 2° dans ce cas, s'il n'est pas possible de trouver une méthode simple de préparation conduisant à des composés définis.

Dans le travail que je vais exposer j'ai pu résoudre ces deux questions. J'ai démontré d'une façon certaine l'existence des bismuthates en préparant un certain nombre de ces sels cristallisés. Les méthodes de préparation de ces corps sont simples et rapides, comme on le verra plus loin. Je me suis en outre efforcé d'interpréter leurs formules de constitution.

Avant d'arriver à la préparation de ces composés, j'ai voulu me rendre compte des résultats que pouvaient donner les méthodes déjà décrites et, en en modifiant l'emploi, j'ai pu obtenir des bismuthates amorphes de potassium, de sodium et de baryum.

Combinaisons amorphes de l'acide bismuthique avec le potassium, le sodium et le baryum.

J'ai préparé ces composés au moyen de la méthode de Jacquelain qui consiste à employer comme oxydant le chlore en présence des alcalis. Mais tandis que les divers auteurs qui l'ont appliquée mettaient l'oxyde de bismuth tout formé en suspension dans l'alcali, j'ai cherché à produire la peroxydation de l'oxyde au moment même de sa formation.

Bismuthate de potassium

BiO^3K

Préparation.

J'ai porté à l'ébullition dans un verre de Bohême une solution de potasse très concentrée (5 parties de potasse pour une partie d'eau). Dans cette liqueur bouillante j'ai dirigé un rapide courant de chlore et j'ai fait tomber goutte à goutte une solution d'azotate de bismuth en liqueur azotique. Il s'est produit une belle coloration rouge.

Lorsque tout l'azotate de bismuth, qui ne dépassait pas le dixième de la potasse employée, a été transformé, j'ai laissé refroidir tout en maintenant encore quelques instants le courant de chlore. Une fois la température abaissée à 50-60°, c'est-à-dire avant que la potasse ne se prit en masse, j'ai décanté et j'ai lavé aussi rapidement que

possible la poudre rouge obtenue, qui constitue une combinaison d'acide bismuthique et de potassium.

Le lavage a été effectué à l'eau froide pendant six heures dans un grand verre à précipité dont j'ai renouvelé l'eau tous les quarts d'heure en sacrifiant les parties les plus tenues du produit qui ne s'étaient pas encore déposées. Enfin, j'ai séché à l'étuve à 100°.

Propriétés.

La bismuthate de potassium ainsi obtenu se présente sous la forme d'une poudre amorphe de couleur rouge grenat.

Il est insoluble dans l'eau qui le décompose à la longue en lui enlevant du potassium et de l'oxygène. Il se dissout dans les alcalis très concentrés et chauds en donnant une liqueur incolore.

Par action de l'acide chlorhydrique il est décomposé avec dégagement de chlore et formation de chlorure de bismuth. Il est également décomposé par l'acide azotique qui lui enlève le potassium et laisse une poudre rouge insoluble constituée par de l'acide bismuthique.

L'eau régale le dissout rapidement. $D_{11} = 5,522$.

Analyse.

J'ai prélevé un gramme environ du sel à analyser et je l'ai dissous dans un peu d'eau régale. J'ai étendu à 100 centimètres cubes avec de l'eau additionnée d'acide acétique pour éviter la formation de sels basiques, et j'ai précipité le bismuth à l'état de sul-

fure par un courant prolongé d'hydrogène sulfuré. J'ai filtré, j'ai lavé sur le filtre le précipité à l'eau sulfurée et j'ai recueilli le filtratum pour y rechercher le potassium.

Dosage du bismuth. — J'ai fait tomber le sulfure de bismuth dans un verre de Bohême et je l'ai dissous à chaud dans l'acide azotique dilué. La liqueur filtrée a été recueillie dans un verre de Bohême de 250^{cmc} et j'ai précipité le bismuth à l'état de carbonate. Pour cela, j'ai fait tomber goutte à goutte une solution saturée de carbonate d'ammonium jusqu'à ce qu'une nouvelle goutte ne produise plus d'effervescence. (Il est important de ne pas en ajouter un excès, le carbonate de bismuth n'étant pas insoluble dans une solution de carbonate d'ammonium). J'ai maintenu pendant une heure environ le vase dans l'eau bouillante afin de chasser l'acide carbonique dissous, le carbonate de bismuth étant légèrement soluble dans l'eau chargée d'acide carbonique.

J'ai recueilli le précipité sur un filtre sans poids, je l'ai lavé à l'eau et je l'ai séché à l'étuve. Il ne me restait plus qu'à convertir par la chaleur au rouge, dans un creuset taré, le carbonate en oxyde de bismuth. Du poids de cet oxyde j'ai déduit celui du bismuth.

Dosage du potassium. — Dans la liqueur filtrée après le traitement par l'hydrogène sulfuré, j'ai recherché le potassium à l'état de sulfate. Pour cela, j'ai évaporé à siccité et j'ai repris le résidu par un peu d'eau chaude que j'ai versée dans un creuset taré. J'ai

évaporé de nouveau et j'ai chauffé le résidu au rouge, après avoir ajouté un peu de carbonate d'ammonium pour transformer le sulfate acide en sulfate neutre. Du poids de sulfate de potassium, j'ai déduit celui du potassium.

Deux analyses m'ont donné les résultats suivants :

	TROUVÉ		Calculé pour BiO^3K (1)
	I	II	
Bismuth (dosé en Bi^2O^3).....	71,2	71,9	70,5
Potassium (dosé en SO^4K^2)	12,4	11,8	13,2
Oxygène (par différence).....	16,4	16,3	16,2

Résultats qui s'accordent suffisamment avec la formule BiO^3K.

Bismuthate de sodium

BiO^3Na

J'ai préparé ce composé par un procédé en tous points semblable à celui qui m'a permis d'obtenir le sel correspondant de potassium, en employant une solution de soude caustique au lieu d'une solution de potasse.

Il se présente sous forme d'une poudre amorphe brune-ocreuse. L'eau le décompose plus rapidement

(1) Dans toutes mes analyses j'ai pris comme poids atomique du bismuth 207,5 (Meyer et Seubert).

que le bismuthate de potassium, en lui faisant perdre du sodium et de l'oxygène.

Après quatre heures d'un lavage abondant à l'eau froide, je l'ai analysé de la même façon que le sel de potassium correspondant. J'ai obtenu les résultats suivants :

	TROUVÉ		Calculé pour BiO^3Na
	I	II	
Bismuth (dosé en Bi^2O^3).....	75,8	76,2	74,5
Sodium (dosé en SO^4Na^2).....	7,3	7,2	8,2
Oxygène (par différence)	16,9	16,6	17,2

Résultats qui s'accordent suffisamment avec la formule BiO^3Na.

Bismuthate de baryum

$(BiO^3)^2Ba$

En opérant comme pour les deux composés précédents, mais en employant une solution de baryte saturée à 100°, j'ai pu obtenir un bismuthate de baryum que j'ai lavé à l'eau froide pendant quatre heures et que j'ai séché à l'étuve.

Ce sel est constitué par une poudre amorphe d'un beau jaune. L'eau le décompose peu à peu en lui faisant prendre une couleur plus pâle.

La méthode analytique employée a été la même que pour les bismuthates de potassium et de sodium. Elle a donné les résultats suivants :

	TROUVÉ		Calculé pour $(BiO^3)^2Ba$
	I	II	
Bismuth (dosé en Bi^2O^3).....	66,2	66,8	64
Baryum (dosé en SO^4Ba)	19,4	18,8	21,1
Oxygène (par différence).....	14,4	14,4	14,8

Résultats qui correspondent suffisamment à la formule $(BiO^3)^2Ba$.

Conclusion.

Les expériences précédentes semblent établir l'existence des bismuthates BiO^3K, BiO^3Na et $(BiO^3)^2Ba$.

Cependant, l'analyse montre qu'il y a toujours un déficit en métal combiné, surtout dans le cas du sodium et du baryum. Ce déficit devient d'autant plus grand que le temps de lavage a été plus prolongé. Ainsi, après de très longs lavages, la composition du sel de potassium se rapproche de celle du composé 4 BiO^3K, 3 BiO^3H, obtenu par M. André.

De plus, ces divers produits sont amorphes et on pourra toujours objecter qu'ils sont constitués par des mélanges. Ceux que je vais décrire sont au contraire très stables et cristallisés.

Combinaisons cristallisées de l'acide bismuthique avec le potassium et le sodium.

Ces bismuthates de potassium et de sodium ont été obtenus en peroxydant l'oxyde de bismuth par l'eau oxygénée en présence des alcalis. Ce sont des combinaisons complexes que je désignerai sous le nom de *polybismuthates alcalins*. Les uns sont anhydres, les autres sont hydratés. Tous sont cristallisés et indécomposables par l'eau.

Polybismuthates alcalins anhydres

La même méthode de préparation permet d'obtenir ces différents sels. Elle consiste à faire agir l'eau oxygénée sur l'oxyde de bismuth au moment de sa formation au contact des alcalis bouillants.

En effet, si on fait tomber goutte à goutte une solution azotique d'azotate de bismuth étendue d'eau oxygénée dans la potasse ou la soude à l'ébullition, on obtient des combinaisons cristallisées dont la couleur varie avec la concentration des liqueurs alcalines.

Je me suis demandé aussitôt que j'ai eu constaté ce fait : 1° si ces corps de couleur variable n'étaient pas constitués par le mélange de deux composés différents, et si leur nuance ne résultait pas de la proportion de chacun des composants dans le

mélange; 2° si ces composés n'étaient pas en nombre indéfini.

J'ai fait varier d'une façon systématique la concentration des solutions alcalines. J'ai pu obtenir dans ces conditions des combinaisons assez nombreuses mais en nombre limité. Leur teneur en métal alcalin augmente avec la concentration de l'alcali mais non d'une façon continue. Ainsi, entre deux concentrations données, difficiles à préciser, c'est toujours le même composé qui se forme, mais il change brusquement dès qu'une des limites se trouve dépassée.

Ces divers corps se distinguent les uns des autres, non seulement par la quantité de métal alcalin combiné, mais aussi par l'aspect des cristaux qui, quoique se rapportant à un même système cristallin, présentent des différences bien marquées. La dimension de ces cristaux permet de se rendre compte, sans avoir recours au microscope, si on a affaire à un mélange de deux composés voisins.

J'ai préparé et analysé ceux de ces bismuthates qui m'ont paru se former le plus facilement.

Polybismuthates anhydres de potassium

Préparation.

On dissout 25 grammes d'oxyde de bismuth dans 45 grammes d'acide azotique concentré et on ajoute 150 grammes d'eau oxygénée. On fait tomber goutte à goutte le liquide clair dans une solution de potasse caustique pure contenant au moins 350 grammes de

potasse et maintenue à l'ébullition. Pour cela, on filtre la solution d'azotate de bismuth dans un petit entonnoir à robinet maintenu au moyen d'un support au-dessus d'un matras contenant la potasse bouillante. Il faut avoir soin de prendre un matras assez grand (un à deux litres suivant la dilution de la liqueur) de façon qu'il ne contienne pas plus de la moitié de son volume de solution alcaline, autrement le dégagement d'oxygène qui est très abondant pourrait projeter le liquide hors du vase.

L'alcali décompose l'azotate de bismuth en donnant de l'oxyde, mais celui-ci se peroxyde au moment même de sa formation et se combine à la potasse. Le composé formé, qui est très lourd, tombe cristallisé au fond du vase. On le lave abondamment à l'eau par décantation, ce qui s'effectue très facilement à cause de sa grande densité, et on le sèche à l'étuve à 100°.

Propriétés.

Les divers composés obtenus en employant des solutions de potasse de concentrations différentes, se présentent en fines aiguilles de 2 millimètres à un centimètre de longueur, appartenant au système prismatique oblique. Leur couleur dépend de la concentration de la potasse. Avec une solution à $\frac{1}{12}$ le produit formé est de couleur chocolat; avec une solution à $\frac{1}{5}$ il est brun; avec une solution à $\frac{1}{3}$ il est de couleur chamois; avec une solution à $\frac{1}{1}$ il est jaune foncé; avec une solution à $\frac{2}{1}$ il est jaune pâle.

Tous ces corps sont anhydres.

Ils sont insolubles dans l'eau et les dissolvants neutres, mais les acides les dissolvent facilement. Comme tous les composés peroxydés, ils décomposent l'acide chlorhydrique avec dégagement de chlore.

Ils sont insolubles dans les solutions de potasse diluées, mais légèrement solubles dans les solutions de potasse concentrées et chaudes. Ils sont solubles dans les solutions alcalines en présence de glycérine.

Ils perdent une partie de leur oxygène vers 300°.

Densité : $D_{18} = 9{,}105$ pour le composé obtenu avec KOH à $\frac{1}{3}$

Remarque.

Si on emploie, dans l'expérience précédente, une solution de potasse de concentration telle qu'elle cristallise par refroidissement, le produit formé se dissout d'abord, puis on obtient des composés verts cristallisés, dans lesquels l'analyse m'a montré la présence de manganèse. Celui-ci provient des parois du ballon qui ont été attaquées par l'alcali, et la liqueur présente une coloration verte due à du manganate de potassium.

Il est probable que les composés bismuthiques verts signalés par Arppe (1) ne devaient leur couleur qu'à la présence de manganèse.

L'action de l'eau oxygénée n'est d'ailleurs pas

(1) A. E. Arppe, Sur quelques combinaisons du bismuth. *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, t. LXIV, p. 237.

nécessaire pour amener la formation de manganate. J'ai constaté que si on fait bouillir une solution très concentrée de potasse dans un vase de verre, une trace d'oxyde de bismuth ajoutée à la liqueur suffit à produire une belle coloration verte.

Analyse.

Oxygène et bismuth. — Dans une nacelle en porcelaine, j'ai pesé 0 gr. 50 environ du corps à analyser et je l'ai porté au rouge sur une grille à gaz dans un tube à analyses traversé par un courant d'hydrogène sec et pur. La perte de poids m'a donné la quantité d'oxygène.

J'ai ensuite dissous dans l'acide azotique dilué le mélange de bismuth et de potassium resté dans la nacelle et j'ai précipité le bismuth à l'état de carbonate par le carbonate d'ammonium. Le carbonate de bismuth séché à l'étuve a été transformé au rouge, dans un creuset taré, en oxyde qui m'a donné le poids de bismuth.

Potassium. — Une seconde prise d'essai de 2 grammes environ a été dissoute dans l'acide azotique dilué, et après avoir précipité de la solution le bismuth par l'hydrogène sulfuré, j'ai dosé le potassium à l'état d'azotate. Pour cela, j'ai évaporé la solution à siccité, j'ai repris le résidu par un peu d'eau chaude et j'ai évaporé de nouveau dans un creuset taré. Enfin, j'ai chauffé avec précaution jusqu'à fusion du sel et du poids de l'azotate j'ai déduit celui du potassium.

J'ai obtenu les résultats suivants :

COMPOSÉ OBTENU AVEC :		TROUVÉ I	TROUVÉ II	Calculé pour $Bi^{110}O^{20}K$
KOH à $\frac{2}{1}$	Bismuth...	86,58	86,70	86,42
	Oxygène...	11,98	11,92	12,11
	Potassium.	1,26	1,34	1,47

		I	II	Calculé pour $Bi^{150}O^{27}K$
KOH à $\frac{1}{1}$	Bismuth...	86,96	87	86,85
	Oxygène...	11,89	11,70	12.05
	Potassium.	0,98	0,92	1,08

		I	II	Calculé pour $Bi^{190}O^{34}K$
KOH à $\frac{1}{3}$	Bismuth...	87,12	87,20	87,11
	Oxygène...	11,82	11,78	12,02
	Potassium.	0,84	0,79	0,86

		I	II	Calculé pour $Bi^{230}O^{41}K$
KOH à $\frac{1}{5}$	Bismuth...	87,26	87,33	87,29
	Oxygène...	11,68	11,74	11,99
	Potassium.	0,69	0,60	0,71

		Moyenne de plusieurs analyses	Calculé pour $Bi^{950}O^{167}K$
KOH à $\frac{1}{12}$	Bismuth...	88,06	87,91
	Oxygène...	11,65	11,91
	Potassium.	0,17	0,17

Polybismuthates anhydres de sodium

Les polybismuthates anhydres de sodium s'obtiennent de la même façon que les composés correspondants de potassium.

Ils sont nuancés de rouge. Celui obtenu avec une solution de soude à $\frac{1}{1}$ est jaune orangé. Celui obtenu avec de la soude à $\frac{1}{3}$ est rouge ocreux.

Ils sont cristallisés en prismes courts unis trois par trois en étoiles.

Leurs propriétés sont les mêmes que celles des bismuthates de potassium.

$D_{18} = 8,422$ pour le composé obtenu avec NaOH à $\frac{1}{3}$.

Analyse.

L'analyse de ces bismuthates a été effectuée exactement comme celle des composés correspondants de potassium. Elle a donné les résultats suivants :

COMPOSÉ OBTENU AVEC :		TROUVÉ I	TROUVÉ II	Calculé pour $Bi^{11}O^{20}Na$
NaOH à $\frac{1}{1}$	Bismuth...	87,02	87,12	86,93
	Oxygène...	12,04	11,96	12,19
	Sodium ...	0,72	0,84	0,87

		I	II	Calculé pour $Bi^{15}O^{27}Na$
NaOH à $\frac{1}{3}$	Bismuth...	87,32	87,40	87,24
	Oxygène...	11,94	12	12,11
	Sodium ...	0,58	0,62	0,65

Polybismuthates alcalins hydratés

Dans l'expérience précédente, qui consiste à faire tomber goutte à goutte une solution d'azotate de bismuth additionnée d'eau oxygénée dans des solutions alcalines bouillantes, j'ai remarqué que si j'employais des solutions de potasse ou de soude très concentrées, le produit formé au début de l'opération entrait en dissolution. Laissant alors refroidir la liqueur incolore, j'ai obtenu de belles paillettes cristallines, constituées par des bismuthates hydratés.

Ce procédé de préparation était long et difficile. La solution d'azotate de bismuth tombant dans une liqueur très chaude en raison de sa grande densité, y déterminait une réaction tumultueuse risquant de briser le ballon. De plus, 500 grammes de potasse ou de soude ne permettaient d'obtenir que quelques grammes de produit.

J'ai cherché un procédé simple et donnant un meilleur rendement.

Bismuthate hydraté de potassium

Préparation.

Dans un ballon de 250 centimètres cubes on introduit 5 grammes d'oxyde de bismuth hydraté, puis on ajoute 110 grammes de potasse caustique et 30 grammes d'eau oxygénée. On porte rapidement à l'ébullition et on maintient celle-ci jusqu'à ce que le bis-

muthate brun qui s'est d'abord formé se soit dissout et que la liqueur soit devenue parfaitement limpide et incolore. (Parfois des traces de manganèse colorent légèrement la liqueur en vert mais, dans les conditions de l'expérience, le manganèse reste uni à la potasse à l'état de manganate et ne se combine pas au bismuth.) On abandonne au refroidissement lent. Au bout de quelques instants on voit se former des écailles irisées très brillantes qui se déposent lentement au fond du vase. Toute la masse en est bientôt pleine. Finalement la potasse se solidifie.

Après refroidissement complet, on libère les paillettes de la potasse qui les emprisonne, en dissolvant celle-ci par de l'eau froide qu'on ajoute par portions de 10 à 15 grammes environ, en agitant sous un robinet d'eau froide pour éviter l'échauffement de la masse. Lorsque l'eau ajoutée est saturée de potasse, on verse le liquide et les paillettes libérées dans un verre à précipité et on introduit dans le ballon une nouvelle quantité d'eau. On renouvelle ce traitement jusqu'à ce que tout l'alcali ait été dissous. Les écailles obtenues se déposent au fond du verre, tandis qu'un peu de silice, enlevée aux parois du ballon, reste en suspension dans le liquide. On décante et on lave le produit à l'eau froide par décantation. On peut le conserver sous l'eau, dans laquelle il est inaltérable, ou le sécher à l'étuve à 40-50°.

Remarque.

Pour éviter la présence de la silice, j'ai essayé d'opérer dans une capsule d'argent, mais en raison

de la forme du vase, l'alcali se carbonate rapidement au contact de l'air. De plus, le refroidissement est trop rapide, les paillettes s'obtiennent mal et elles sont très petites.

La silice n'altère d'ailleurs en rien la pureté du produit dont elle est complètement séparée après quelques lavages.

Propriétés.

Le bismuthate de potassium ainsi obtenu est en écailles transparentes et nacrées, paraissant jaune pâle quand elles sont rassemblées. Elles ont une forme de fer de lance et sont plus ou moins groupées. Beaucoup sont unies par quatre, deux grandes et deux petites opposées en croix.

Ce composé renferme de l'eau de cristallisation. Comme les bismuthates anhydres il est insoluble dans l'eau et les dissolvants neutres, soluble dans les acides et dans les alcalis concentrés et chauds.

Au contact de l'air il prend peu à peu une teinte jaune.

Chauffé au rouge sombre il devient jaune et perd son eau de cristallisation ainsi qu'une faible quantité d'oxygène.

Analyse.

Pour analyser ce bismuthate hydraté j'ai employé le procédé suivant :

Environ 1 gramme de produit, pressé entre des feuilles de papier à dessécher, puis séché à l'air libre, est pesé dans une nacelle tarée et enfermé dans un

tube à analyses placé sur une grille à gaz. Celui-ci communique à une de ses extrémités avec deux tubes en U à chlorure de calcium pesés à l'avance, suivis d'un petit tube témoin qui ne doit pas augmenter de poids.

Par l'autre extrémité du tube, je fais arriver, à l'aide d'un aspirateur, un courant d'air sec et pur et je porte la nacelle au rouge. Il y a départ de l'eau de cristallisation du bismuthate qui est retenue par le chlorure de calcium et d'une petite quantité d'oxygène. L'augmentation de poids des tubes en U me fait connaître la quantité d'eau. La perte de poids de la nacelle me donne l'ensemble de l'eau et de l'oxygène enlevés. La différence représente l'oxygène perdu par calcination dans l'air.

Je remplace maintenant le courant d'air par un courant d'hydrogène pur et sec et je porte de nouveau la nacelle au rouge sombre. Tout l'oxygène est enlevé et la vapeur d'eau formée reste dans les tubes à chlorure de calcium.

Il reste dans la nacelle du bismuth et du potassium. Je traite le mélange par l'eau ; il se forme de la potasse avec dégagement d'hydrogène. Je fais tomber le tout sur un petit filtre taré et je lave à l'eau le bismuth sur le filtre. L'augmentation de poids du filtre séché me donne le poids de bismuth. Dans la liqueur filtrée, je dose la potasse avec une solution acide normale décime.

Je vérifie, sur une seconde prise d'essai, les doses de bismuth et de potassium. Pour cela, je dissous 1 gramme environ du corps à analyser dans l'acide

azotique dilué et je précipite le bismuth à l'état de carbonate, que je sèche et que je transforme au rouge en oxyde dans un creuset taré. J'évapore la liqueur filtrée et je dose le potassium à l'état d'azotate, en opérant comme pour les bismuthates anhydres.

J'ai donc successivement :

Eau.
Oxygène (Perdu au rouge dans l'air).
Oxygène (Perdu au rouge dans l'hydrogène).
Bismuth (Réduit et de l'oxyde).
Potassium (De la potasse et de l'azotate).

Deux analyses m'ont donné les résultats suivants :

	TROUVÉ		Calculé pour $Bi^3O^6K+2H^2O$
	I	II	
Bismuth	78,21	78,33	78,45
Oxygène	11,71	11,85	12,09
Potassium	5,12	4,80	4,91
Eau	5,16	5,40	4,51

Bismuthate hydraté de sodium

Préparation.

Dans un ballon de 250^{cmc} on introduit 5 grammes d'oxyde de bismuth hydraté, puis on ajoute 100 grammes de soude caustique pure et 25^{cmc} d'eau oxygénée. On porte rapidement à l'ébullition et on maintient celle-ci jusqu'à ce que le bismuthate jaune

qui s'est d'abord formé se soit dissous et que la liqueur soit devenue parfaitement limpide et *incolore*.

Le bismuthate hydraté cristallise pendant le refroidissement et on le sépare de la soude comme le composé correspondant de potassium. Enfin on le sèche à l'étuve à 40-50 degrés.

Propriétés.

Le bismuthate de sodium ainsi obtenu, se présente en paillettes blanches, constituées par un assemblage cristallin très particulier. Elles ont la forme de couronnes dont la plupart sont carrées avec les angles arrondis et un renflement au milieu de chaque côté. Cependant, celles qui se trouvent à la partie supérieure de la masse sodique, c'est-à-dire celles qui ont cristallisé les dernières, ont la forme d'écailles de plus grandes dimensions aux contours arrondis.

Ce bismuthate n'est pas décomposé par l'eau. Il est insoluble dans l'eau et les dissolvants neutres. soluble dans les acides et les alcalis concentrés et chauds.

Si on emploie l'eau oxygénée pour les extraire de la masse sodique, les paillettes deviennent jaune d'or.

Séché à une chaleur modérée, ce composé paraît devenir amorphe et donner une poudre blanche. En réalité, il n'a pas perdu sa forme cristalline, mais l'assemblage des cristaux est détruit. A un fort grossissement, on voit qu'il est constitué par une masse de petites écailles, quelques-unes losangiques, avec quelques débris de couronnes.

L'analyse de ce corps, faite d'abord à l'état humide puis à l'état sec, m'a montré que sa composition n'avait pas changé pendant la dessiccation.

A la température du rouge sombre il perd son eau de cristallisation et une faible quantité d'oxygène.

Analyse.

Ce bismuthate a été analysé comme le composé correspondant de potassium. Deux analyses m'ont donné les résultats suivants :

	TROUVÉ		CALCULÉ Pour $Bi^3O^6 + 2H^2O$
	I	II	
Bismuth	81,04	81,53	80,05
Oxygène	11,85	11,70	12,35
Sodium	2,52	2,35	2,96
Eau	5,30	5,08	4,63

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS

On sait que les métalloïdes de la famille de l'azote peuvent donner avec l'oxygène des acides ortho (tribasiques) et des acides méta (monobasiques).

Les acides orthophosphorique (PO^4H^3) et orthoarsénique (AsO^4H^3) forment les phosphates et les arséniates les plus importants, mais les acides métaphosphorique (PO^3H) et métaarsénique (AsO^3H) donnent également naissance à un certain nombre de sels.

La plupart des azotates dérivent au contraire de l'acide métaazotique AzO^3H; mais si on ne connaît

pas l'acide orthoazotique AzO^4H^3, on connait son hydrate $Az(OH)^5$ ainsi que plusieurs de ses sels, par exemple :

L'azotate mercureux : $AzO^4 \begin{cases} H \\ Hg^2 \end{cases}$

L'azotate mercurique : $AzO^4 \equiv Hg^3$

Les azotates basiques de plomb : $\begin{cases} AzO^4 \begin{cases} H \\ Pb \end{cases} \\ (AzO^4)^2Pb^3 \end{cases}$

L'azotate basique de bismuth : $AzO^4 \equiv Bi$

Dans le cas de l'antimoine, de nombreux auteurs admettent que l'acide normal est l'acide orthoantimonique SbO^4H^3, non connu à l'état libre, et que les antimoniates ordinaires dérivant de l'acide SbO^3H sont des métaantimoniates. Ainsi MM. Beilstein et Braese *(Deutsch chem. Gesellsch XXII Ref. 530)* qui ont préparé un grand nombre d'antimoniates tels que SbO^3Ag, $(SbO^3)^2Hg$, $(SbO^3)^3Al$, etc., les considèrent tous comme des métaantimoniates.

M. Ebel *(Deutsch. chem. Gesellsch. XXII. 3044)* a même obtenu les orthoantimoniates de fer et d'aluminium $(Sbo^4)^2Fe^2,7H^2O$ et $(SbO^4)^2Al^2,9H^2O$, et on connait un orthoantimoniate de plomb naturel *(bleinérite)* $(SbO^4)^2 Pb^3$, 4 H^2O.

Enfin, M. Cavazzi *(Gaz. chim. ital., t. XV, p. 37)* a obtenu un métaantimoniate de bismuthyle $SbO^3(BiO)$ correspondant au bismuthate de bismuthyle ou oxyde

intermédiaire $BiO^3(BiO)$ et un orthoantimoniate de bismuthyle $SbO^4\begin{matrix}\diagup BiO\\ -BiO\\ \diagdown BiO\end{matrix}$

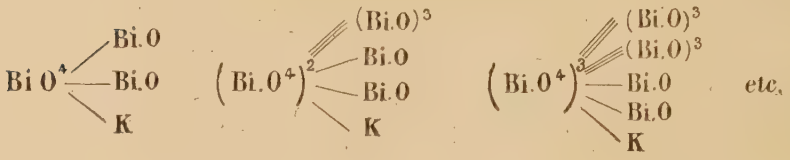
Etant donné les nombreux liens qui rattachent déjà le bismuth aux métalloïdes de la famille de l'azote, il n'est pas téméraire d'admettre l'existence de l'acide orthobismuthique BiO^4H^3.

Je puis donc considérer comme des orthobismuthates les sels cristallisés que j'ai préparés par action de l'eau oxygénée sur l'oxyde de bismuth en présence de solutions alcalines chaudes, et comme des métabismuthates les composés amorphes obtenus en peroxydant l'oxyde de bismuth par le chlore en présence des alcalis.

L'acide orthobismuthique aurait, comme l'acide orthoantimonique, une grande tendance à s'unir au radical bismuthyle. Il donnerait au moment de sa formation en présence de solutions alcalines diluées (ou même en présence de solutions concentrées lorsqu'on ajoute trop rapidement l'azotate de bismuth) un orthobismuthate de bismuthyle $BiO^4\begin{matrix}\diagup BiO\\ -BiO\\ \diagdown BiO\end{matrix}$ correspondant à l'orthoantimoniate de M. Cavazzi.

Mais si on opère avec des liqueurs alcalines concentrées, en ne faisant tomber que goutte à goutte la solution d'azotate de bismuth comme je l'ai indiqué, une faible quantité de métal alcalin semble se substituer au radical bismuthyle.

C'est ainsi qu'avec des solutions de potasse de concentrations diverses on peut obtenir des composés répondant aux formules :



Ils peuvent tous être représentés par la formule générale :

$$(BiO^4)^n\big((BiO)^3\big)^{n-1}(BiO)^2K$$

Les sels Bi^3O^6K et Bi^3O^6Na qui correspondent dans la formule générale à $n = 1$, c'est-à-dire à $BiO^4{<}^{BiO}_{BiO}{>}K$ et $BiO^4{<}^{BiO}_{BiO}{>}Na$ se formant dans des solutions alcalines très concentrées et chaudes s'y dissolvent et cristallisent par refroidissement en retenant de l'eau de cristallisation. Ce sont les corps que j'ai appelés *bismuthates alcalins hydratés* et qui seraient des *orthobismuthates alcalins hydratés*.

Les composés :

$Bi^{11}O^{20}K$ $Bi^{15}O^{27}K$ $Bi^{19}O^{34}K$ $Bi^{23}O^{41}K$
$Bi^{11}O^{20}Na$ $Bi^{15}O^{27}Na$

qui correspondent dans la formule générale à $n=3$,

n=4, n=5, n=6, se formant en présence de solutions alcalines de concentrations moyennes, dans lesquelles ils sont très peu solubles, cristallisent brusquement à l'état anhydre. Je les ai désignés sous le nom de *polybismuthates alcalins anhydres* et ce serait des *polyorthobismuthates alcalins anhydres*.

Enfin dans le cas du composé $Bi^{95}O^{167}K$ obtenu avec de la potasse à $\frac{1}{12}$ et qui correspondrait à n=24, la quantité de potassium retenue est très faible et on peut considérer le bismuthate obtenu comme se rapprochant beaucoup de l'oxyde $Bi^{4}O^{7}$ ou BiO^{4}—$\begin{matrix}/BiO\\ \backslash BiO\end{matrix}$ analogue à SbO^{4}—$\begin{matrix}/BiO'\\ \backslash BiO\end{matrix}$.

Ces conceptions, basées sur les résultats que j'ai obtenus, établissent un lien de plus entre le bismuth et les métalloïdes de la famille de l'azote, particulièrement l'antimoine.

DEUXIÈME PARTIE

Combinaisons du trichlorure de bismuth avec les chlorures alcalins

Combinaisons du tribromure de bismuth avec les bromures alcalins

Bromhydrate de bromure de bismuth

Combinaisons du trichlorure de bismuth avec les chlorures alcalins.

Un certain nombre de combinaisons du trichlorure de bismuth avec les chlorures alcalins ont déjà été obtenues à l'état hydraté, en dissolvant des poids déterminés de chaque chlorure dans l'acide chlorhydrique dilué et en faisant cristalliser.

Cette méthode est longue et elle est délicate à appliquer à cause de la difficulté de peser exactement le trichlorure de bismuth qui est très déliquescent. Aussi elle n'a pas toujours conduit à des résultats identiques.

Ainsi des premières expériences faites par Jacque-

lain (1) en vue d'obtenir ces sels doubles, il résulte que le trichlorure de bismuth forme avec les chlorures alcalins des composés qui répondent aux formules :

$$BiCl^3, 2\,KCl + 2\,H^2O$$

et

$$BiCl^3, 2\,NaCl + 3\,H^2O$$

Pour préparer ces hydrates, on mêle poids moléculaires égaux de chaque chlorure, puis on chauffe ces deux matières avec une quantité d'eau acidulée par l'acide chlorhydrique telle que tout se dissolve à la première ébullition de la liqueur. On évapore lentement jusqu'à pellicule et on laisse cristalliser. Les cristaux déliquescents sont pressés rapidement dans du papier à dessécher pour enlever la majeure partie de l'eau mère et séchés complètement en les plaçant sur de nouveau papier dans un petit flacon bouché.

L'auteur n'a pu déterminer les prismes de chlorure de bismuth et de sodium. Quant au chlorure de bismuth et de potassium, il cristallise en octaèdres à base rhombe, dérivés du prisme rhomboïdal droit.

Ce même sel de potassium, également cristallisé en octaèdres, mais possédant 5 molécules d'eau de cristallisation, a été obtenu plus tard par Rammels-

(1) M. Jacquelain, Mémoire sur quelques combinaisons du bismuth, *Annales Chim. et Phys.*, année 1837, t. LXVI, p. 113.

berg (1), qui opéra d'une façon analogue à celle de Jacquelain.

Mais si on fait varier les proportions relatives de chacun des chlorures, on arrive à des résultats différents.

C'est ainsi qu'on a décrit les sels :

$BiCl^3$, 3 KCl — Arppe — (2)
$BiCl^3$, 2 KCl + 2 H^2O — Brigham — (3)

obtenus tous les deux de la même façon en employant 3 molécules de chlorure de bismuth pour 2 molécules seulement de chlorure de potassium.

Et si on fait évaporer une solution chlorhydrique contenant 2,5 molécules du premier chlorure pour 2 molécules du second et qu'on laisse cristalliser, on obtient le sel :

$$BiCl^3, KCl + H^2O$$

ou le sel :

$$BiCl^3, 2\,KCl + 2\,H^2O$$

suivant que la liqueur a été plus ou moins concentrée — Brigham — (3).

On voit que, même si on se place dans des conditions en apparence identiques, cette méthode fournit

(1) Rammelsberg, Sur les chlorures doubles de bismuth et de potassium, *Poggendorff's Annalen*, année 1858, t. CVI, p. 145.

(2) A.-E. Arppe, Sur quelques combinaisons du bismuth, *Berzélius Jahresb.*, année 1845, t. XXV, p. 284.

(3) C. Pliny Brigham, Sur les sels doubles halogénés du bismuth, *Amer. Chemical Journal*, année 1893, t. XIV, p. 164.

des composés qui n'ont pas du tout la même constitution moléculaire. Non seulement la quantité d'eau de cristallisation est variable, mais aussi le rapport de chacun des chlorures.

J'ai pensé qu'on pouvait obtenir les plus stables de ces sels doubles et toujours les mêmes, en opérant par voie sèche.

J'ai en effet réussi à produire d'une façon rapide des combinaisons anhydres du trichlorure de bismuth avec les chlorures alcalins.

Pour effectuer l'union de ces chlorures, j'ai eu recours à un procédé analogue à celui employé par M. Moissan pour obtenir le chlorure double d'uranium et de sodium qui lui a servi à préparer l'uranium, puis par M. J. Aloy pour obtenir les chlorures doubles uraneux.

Chlorure double de bismuth et de potassium

$BiCl^3,2\,KCl$

Préparation.

La préparation s'effectue dans un tube en verre de Bohême placé sur une grille à analyses. Le chlorure de bismuth est produit à une des extrémités du tube en faisant arriver un courant de chlore sec et pur sur du bismuth placé dans une nacelle en porcelaine et chauffé au point de fusion (vers 250°). Le trichlorure formé est très volatil. Ses vapeurs sont entraînées

par le chlore en excès sur le chlorure alcalin, placé à l'autre extrémité du tube dans une série de nacelles chauffées graduellement jusqu'au rouge sombre. Le chlorure de bismuth est arrêté par le chlorure de potassium qui se colore en brun, puis la masse fond par suite de la formation du sel double. Lorsque la transformation est complète dans la première nacelle, l'action s'étend successivement à celles qui suivent. Dès que le chlorure de bismuth n'est plus absorbé, on laisse refroidir les nacelles et on en retire le contenu.

Propriétés.

Ainsi préparé, le chlorure double de bismuth et de potassium se présente en masses cristallines blanches ou de couleur ambrée d'autant plus foncée que la température a été plus élevée.

Il fond vers 400° en prenant une teinte brune mais peut être porté au rouge sans émettre de vapeurs.

Ce composé est déliquescent, mais beaucoup moins que le trichlorure de bismuth. Il est inaltérable dans l'air sec. L'eau le décompose en oxychlorure de bismuth et en chlorure de potassium. Il est soluble dans les acides et dans les solutions de chlorure alcalin.

Sa solution à chaud dans l'acide chlorhydrique étendu, évaporée à pellicule, laisse déposer par refroidissement des octaèdres de chlorure double hydraté identiques à ceux obtenus par Jacquelain.

Analyse.

L'analyse de ce composé a été effectuée en pesant le chlorure de potassium sec placé dans les nacelles, puis le chlorure double après complète transformation. La différence représente le poids de chlorure de bismuth fixé sur le chlorure alcalin.

J'ai ensuite cherché dans la solution azotique les poids de chlore, de bismuth et de potassium.

Sur une première portion j'ai dosé le chlore à l'état de chlorure d'argent, puis le bismuth en le pesant à l'état de Bi^2O^3 après l'avoir précipité par le carbonate d'ammonium et avoir transformé en oxyde par la chaleur le carbonate de bismuth obtenu.

Sur une seconde portion, j'ai dosé le potassium à l'état d'azotate après avoir précipité le bismuth par l'hydrogène sulfuré.

Deux analyses concordantes m'ont fourni les résultats suivants :

		I	II
Poids de chlorure KCl employé.....		1gr 766	1gr 407
Poids de chlorure $BiCl^3$ fixé..	Théorique pour $BiCl^3$, 2 KCl.	3 489	2 778
	Trouvé.....	3 438	2 762

Dans la solution azotique (Prise d'essai : 0 gr. 50) :

	Trouvé		Calculé pour $BiCl^3$, 2 KCl
	I	II	
Bismuth (dosé en Bi^2O^3)....	223,5	223,7	224,5
Potassium (dosé en AzO^3K).	83	82,6	84,4
Chlore (dosé en AgCl).....	191,7	191,8	191,5
	498,2	498,1	500,4

Chlorure double de bismuth et de sodium

$BiCl^3$, NaCl

Le chlorure de sodium desséché absorbe comme celui de potassium les vapeurs de trichlorure de bismuth pour donner naissance à un sel double.

Préparation.

La préparation de ce composé est semblable à celle du sel double de potassium, mais dans ce cas l'action du chlorure de bismuth s'effectue plus lentement. Il faut chauffer modérément, au-dessous du rouge sombre, les nacelles contenant le chlorure de sodium, car à une température plus élevée le chlorure double est décomposé.

Propriétés.

Le chlorure double de bismuth et de potassium et le chlorure double de bismuth et de sodium offrent une grande analogie de propriétés.

Celui de sodium est en masses cristallines très blanches, se détachant facilement des nacelles dans lesquelles il a été préparé.

Il est plus déliquescent que celui de potassium.

Sa solution à chaud dans l'acide chlorhydrique dilué, évaporée à pellicule, laisse déposer par refroidissement de belles aiguilles prismatiques, groupées autour d'un centre, de chlorure double hydraté.

Analyse.

Ce sel a été analysé comme le composé correspondant de potassium. Les résultats suivants établissent sa composition :

		I	II
Poids de chlorure NaCl employé.....		0gr 860	0gr 824
Poids de chlorure $BiCl^3$ fixé..	Théorique pour $BiCl^3$, NaCl.	4 617	4 422
	Trouvé.....	4 402	4 173

Dans la solution azotique (Prise d'essai : 0 gr. 50) :

	Trouvé		Calculé pour $BiCl^3$, NaCl
	I	II	
Bismuth (dosé en Bi^2O^3)....	276,6	277	278
Sodium (dosé en AzO^3Na)...	31,8	31,4	31
Chlore (dosé en AgCl)	190	189,4	190
	498,4	497,8	499

Combinaisons du tribromure de bismuth avec les bromures alcalins.

Le tribromure de bismuth $BiBr^3$ forme avec les bromures alcalins des sels doubles bien définis; cependant ces composés n'avaient pas encore été préparés.

J'ai réussi à produire des combinaisons anhydres de tribromure de bismuth avec les bromures alcalins

par un procédé analogue à celui qui m'a servi à obtenir les chlorures doubles correspondants, c'est-à-dire par l'action des vapeurs de tribromure de bismuth sur les bromures de potassium ou de sodium desséchés.

Bromure double de bismuth et de potassium

$BiBr_3$, 2 KBr

Préparation.

Comme pour le chlorure double correspondant, l'opération s'effectue sur une grille à gaz, dans un tube en verre de Bohème. Le bismuth est placé dans une nacelle en porcelaine à une des extrémités du tube, à l'autre extrémité se trouvent les nacelles contenant le bromure alcalin. Le bromure de bismuth est produit par l'action des vapeurs de brome sur le bismuth fondu. Un courant d'anhydride carbonique arrivant au milieu d'un petit matras maintenu dans l'eau froide et au fond duquel se trouve un peu de brome, entraîne les vapeurs de brome sur le bismuth après leur avoir fait traverser une colonne desséchante de chlorure de calcium. Le bromure de bismuth formé est à son tour entraîné par l'anhydride carbonique sur le bromure de potassium.

Le bromure de bismuth étant beaucoup moins volatil que le chlorure, il faut chauffer au rouge le bismuth fondu ainsi que les nacelles contenant le bromure alcalin. Celui-ci devient rouge brun, puis il fond par suite de la formation du sel double.

Dès que les vapeurs de bromure de bismuth ne sont plus absorbées, on fait passer dans le tube un courant d'anhydride carbonique sec pour chasser l'excès de brome et refroidir les nacelles, dont on retire ensuite le produit obtenu.

Propriétés.

Le bromure double anhydre de bismuth et de potassium se présente en masses jaunes pâles, nettement cristallines.

Quand on le chauffe, il devient jaune foncé puis rouge. Il fond vers 600° mais il peut être porté à une température supérieure sans émettre de vapeurs.

Il est légèrement déliquescent.

L'eau le décompose en oxybromure de bismuth et en bromure de potassium. Comme le chlorure double correspondant, il est soluble dans les acides et dans les solutions de bromure alcalin.

Analyse.

Dans la solution azotique j'ai dosé le brome à l'état de bromure d'argent et le bismuth à l'état d'oxyde Bi^2O^3. Le potassium a été obtenu par différence.

Deux analyses m'ont donné les résultats suivants : (Prise d'essai : 0 gr. 50.)

	Trouvé		Calculé pour $BiBr^3$, 2 KBr
	I	II	
Bismuth (dosé en Bi^2O^3).....	148	149,4	152
Brome (dosé en AgBr).....	292,6	293,2	291
Potassium (par différence).			

Bromure double de bismuth et de sodium

$BiBr^3$, NaBr

Préparation.

Le mode d'obtention de ce sel double est en tous points semblable à celui du bromure double de bismuth et de potassium, mais le degré de chauffe est un peu moins élevé.

Propriétés.

Le bromure double de bismuth et de sodium offre de grandes analogies de propriétés avec le sel de potassium correspondant, mais il est plus déliquescent.

Il se présente en masses jaunes, translucides, nettement cristallines.

Analyse.

Ce corps a été analysé comme le bromure double de potassium.

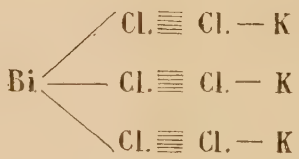
(Prise d'essai : 0 gr. 50.)

	TROUVÉ		Calculé pour $BiBr^3$, NaBr
	I	II	
Bismuth (dosé en Bi^2O^3)...	186,7	185,8	189
Brome (dosé en AgBr).....	291,8	292,2	290
Sodium (par différence).			

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS

Cette facilité avec laquelle les sels haloïdes de bismuth s'unissent par action directe aux chlorures et aux bromures alcalins, montre bien la différence de signe électro-chimique du bismuth et des métaux alcalins, ce qui constitue un argument de plus pour ranger le bismuth parmi les métalloïdes.

On explique habituellement la formation de ces sels doubles en faisant intervenir les valences supplémentaires du chlore. C'est ainsi que le composé $BiCl^3$, 3KCl peut être représenté par la formule :



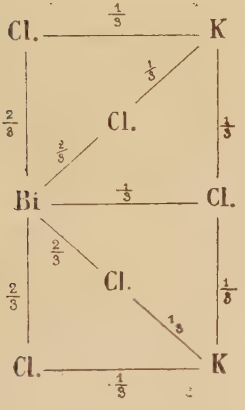
dans laquelle le chlore fonctionne comme heptavalent.

Mais il serait plus difficile d'expliquer de cette façon la constitution des chlorures anhydres $BiCl^3$, 2 KCl et $BiCl^3$, NaCl.

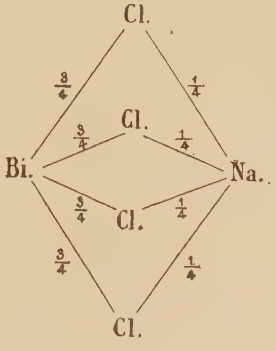
Suivant les conseils de M. le professeur Frebault, qui a perfectionné et étendu à la constitution chimique des corps (1), la théorie des valences fractionnées,

émise par William Burham et par Schützenberger, j'ai eu recours au fractionnement des valences pour expliquer la formation de ces sels doubles. Les formules suivantes expliquent bien leur constitution.

Dans le cas du chlorure double $BiCl^3$, 2 KCl, les divers éléments de la molécule sont unis par des tiers de valence, tandis que dans le cas du chlorure double $BiCl^3$. NaCl, ils sont unis par des quarts de valence.



$BiCl^3$, 2 KCl



$BiCl^3$, NaCl

Lorsque le chlorure alcalin et les vapeurs de chlorure de bismuth se trouvent en présence à haute

(1) A. Frebault, *La théorie des valences fractionnées, ses applications à l'atomicité absolue des éléments, à la constitution chimique des corps et à la cohésion,* année 1900, Paul Bousrez, éditeur, Tours.

température, rien n'empêche d'admettre qu'il se produit dans les molécules des deux corps un fractionnement des valences, et que ces fractions de valences, se saturant réciproquement, unissent les deux chlorures, en formant de nouvelles molécules saturées.

Bromhydrate de bromure de bismuth

$BiBr^3$, 2 HBr + 4 H^2O

Les bromures bismutho-alcalins peuvent être rattachés aux bromhydrates de bromure $BiBr^3$, 2 HBr + aq. et Bi Br^3, HBr + aq. J'ai pensé qu'il était intéressant de rechercher l'existence de ces composés et j'ai pu obtenir l'un d'eux ($BiBr^3$, 2 HBr. + 4 H^2O) par le procédé suivant :

J'ai dissous à saturation à la température ordinaire de l'oxyde de bismuth hydraté dans une solution concentrée d'acide bromhydrique. J'ai ajouté un léger excès d'acide bromhydrique et j'ai évaporé jusqu'à pellicule à une douce chaleur (environ 50°). Le liquide se colore d'abord en brun par suite de mise en liberté de brome, mais il prend bientôt une belle coloration jaune. Par refroidissement le bromhydrate de bromure cristallise.

Ce corps est trop déliquescent pour qu'on puisse l'exprimer entre des feuilles de papier à dessécher. J'ai introduit rapidement les cristaux dans un large tube à essais et je les ai surchargés de kaolin bien

tassé, j'ai fermé à la lampe et j'ai retourné le tube. Au bout de quelques jours, le kaolin avait absorbé tout l'acide bromhydrique libre.

Le bromhydrate de bromure de bismuth ainsi préparé cristallise en amas d'aiguilles jaunes très denses. Il a une grande avidité pour l'eau et répand des fumées blanches au contact de l'air sec.

Analyse.

Pour analyser ce corps, j'ai coupé au trait de lime le tube qui le contenait au dessous du kaolin, puis, j'ai introduit le sel aussi rapidement que possible dans un petit tube de verre bouché et taré. Une nouvelle pesée du tube m'ayant donné le poids de bromhydrate de bromure introduit, je l'ai dissous dans l'acide azotique dilué. Dans la liqueur, j'ai dosé le brome à l'état de bromure d'argent et le bismuth à l'état de Bi^2O^3.

La composition de ce sel a été établie par les deux analyses suivantes :

	TROUVÉ		CALCULÉ Pour $BiBr^3, 2\,HBr + 4H^2O$
	I	II	
Bismuth.....	31,22	31,46	30,51
Brome.....	57,80	57,62	58,67

TROISIÈME PARTIE

Combinaisons du bismuth avec l'acide acétique.

Les combinaisons du bismuth avec les acides organiques ont été en général mal étudiées et une grande confusion règne encore sur l'histoire de la plupart d'entre elles.

C'est ainsi qu'on ne peut considérer comme des sels trois composés bismuthiques importants : benzoate, salicylate, gallate basique de bismuth (dermatol), dont les préparations figurent au Codex. Les deux premiers ne sont que des mélanges et le troisième, loin d'être un sel basique, n'est pas même un vrai sel, mais un acide bismutho-gallique, comme l'a montré M. Thibault (1).

On connaît pourtant un certain nombre de composés organiques du bismuth et on peut, avec M. le

(1) P. Thibault, Sur le prétendu gallate basique de bismuth du Codex, *Journal Pharm. et Chim.*, année 1901 (6e série), t. XIV, p. 487.

professeur Prunier, les diviser en deux groupes bien distincts :

Un premier groupe de sels véritables (citrate, lactate, malate, etc.). Un second groupe d'acides bismutho-organiques et leurs dérivés (acide bismutho-gallique et bismutho-gallates, acide bismutho-ditartrique et ses dérivés, airol, iodogallicine, etc.), dans lesquels le bismuth n'est plus à l'état salin, particularité qui les rattache à la constitution des émétiques.

Mais il y a des acides importants, l'acide acétique par exemple, dont les combinaisons avec le bismuth ne sont pas connues. On ne peut, en effet, admettre comme étant un acétate le composé cité sous ce nom dans plusieurs traités de chimie et de pharmacie et dont on n'indique du reste ni les conditions précises de formation ni la formule de constitution.

Un acétate de bismuth a cependant été signalé par C. Hoffmann (1) qui, dans ses recherches sur l'acide bismuthique, ayant eu l'idée de chauffer un excès de bismuthate de potassium avec de l'acide acétique dilué, obtint une masse orangée et en même temps des paillettes brillantes et légères renfermant environ 73 % de bismuth. L'auteur les considéra comme étant constituées par un acétate basique $CH^3COO\text{-}BiO$, mais il ne fit pas le dosage de l'acide acétique dans ce produit obtenu incidemment en partant d'un

(1) C. Hoffmann, Recherches sur l'acide bismuthique, *Liebig's Annalen der Chemie*, année 1885, t. 223, p. 110.

composé mal défini. Enfin, il ne donna aucune méthode de préparation.

J'ai cherché à combler cette lacune en entreprenant l'étude des acétates de bismuth.

J'ai tout d'abord essayé de préparer ces sels par les procédés employés pour les autres sels organiques du bismuth. Ceux-ci ont été obtenus par deux méthodes principales : 1° par double décomposition ; 2° par action directe de l'acide sur l'oxyde de bismuth.

1° Méthode de double décomposition.

Dans cette première méthode les auteurs ont employé deux procédés : 1° ils ont pris le sel alcalin de l'acide qu'ils voulaient combiner au bismuth et ils l'ont fait agir en solution aqueuse sur l'azotate de bismuth en solution azotique ; 2° ils ont mis en présence le sel alcalin et le chlorure de bismuth dissous tous les deux dans des solutions saturées de sel marin.

J'ai successivement appliqué chacun de ces procédés.

Premier procédé. — J'ai mêlé des dissolutions chaudes d'acétate de potassium avec des dissolutions également chaudes d'azotate de bismuth dans l'acide azotique dilué, en faisant varier les concentrations des deux liqueurs.

J'ai ainsi obtenu les résultats suivants :

Avec des solutions diluées, il y a formation de

paillettes cristallines renfermant une forte proportion d'acide azotique.

Avec des solutions concentrées, il se manifeste une réaction assez vive avec dégagement d'acide acétique, en même temps qu'il se dépose un précipité volumineux constitué en majeure partie par du sous-nitrate de bismuth. La liqueur, très acide, laisse déposer par refroidissement de longues aiguilles d'azotate de potassium, une partie du bismuth restant dissous grâce à l'acidité du liquide.

Deuxième procédé. — Pensant que dans l'expérience précédente, la double décomposition pouvait être entravée par la présence de l'acide libre retenant l'azotate de bismuth en solution, j'ai opéré en liqueur neutre par un procédé analogue à celui employé par M. Causse pour obtenir son salicylate neutre de bismuth (1).

J'ai dissous 20 grammes de sous-nitrate de bismuth dans l'acide chlorhydrique concentré et j'ai reçu la liqueur dans 200^{cmc} d'une solution saturée de sel marin. J'ai ensuite supprimé l'acide libre en ajoutant une solution de carbonate de sodium, jusqu'à formation d'un précipité persistant de carbonate de bismuth. J'ai filtré la solution neutre de chlorure de bismuth ainsi obtenue et je l'ai mélangée avec une dissolution d'acétate de sodium dans une solution saturée de sel marin.

(1) H. Causse, Sur la dissolution du chlorure de bismuth dans les solutions saturées de chlorure de sodium et sur les salicylates de bismuth, *Bull. Société Chim.*, année 1891, t. VI, p. 840.

J'ai obtenu ainsi un précipité blanc, volumineux, dans lequel l'analyse m'a montré la présence d'une assez grande quantité de chlorure de bismuth.

J'ai refait cette expérience en employant le chlorure double de bismuth et de sodium dont j'ai décrit précédemment la préparation, après l'avoir dissous dans une solution de chlorure de sodium. Mais, dans ce cas, le précipité obtenu contient encore du chlorure.

Remarque. — On pouvait, d'ailleurs, s'attendre à de tels résultats, cette méthode ayant déjà fourni des sels très impurs. Ainsi, les salicylates de bismuth obtenus par le premier procédé, renferment environ 6 p. % d'acide azotique, et lorsqu'ils ont été préparés par le second procédé, ils contiennent une forte proportion de chlorure, ainsi que l'a constaté M. Thibault (1).

Deuxième méthode. — Action de l'acide acétique sur l'oxyde de bismuth.

Tandis que les procédés de double décomposition réussissent mal avec les composés du bismuth, cette seconde méthode a permis à M. Thibault (1) de préparer pour la première fois un véritable salicylate de bismuth pur et cristallisé, par action directe de l'acide salicylique sur l'oxyde de bismuth, ainsi que

(1) P. Thibault, Sur un nouveau salicylate de bismuth. *Journ. pharm. et chimie.*, ann. 1901, t. XIV, p. 22. — Sur le prétendu gallate basique de bismuth du Codex. *Journ. pharm. et chim.*, ann. 1901, t. XIV, p. 487.

le composé bismutho-gallique connu sous le nom de *dermatol*.

Dans l'emploi de ce procédé, les conditions d'hydratation de l'oxyde ne sont pas indifférentes. C'est ainsi que M. Thibault n'a pu obtenir le salicylate de bismuth qu'avec l'oxyde anhydre, tandis que c'est l'oxyde hydraté qui convient dans le cas du dermatol.

J'ai donc opéré avec chacun de ces deux oxydes.

L'oxyde anhydre a été préparé de la façon suivante :

100 grammes d'azotate de bismuth en solution nitrique ont été précipités par la potasse caustique employée en excès. L'hydrate impur ainsi obtenu a ensuite été transformé par ébullition avec une solution de potasse en oxyde anhydre pur et cristallisé, qui a été lavé à l'eau et séché à l'étuve.

Quant à l'oxyde hydraté, je l'ai obtenu à l'état de pureté par le procédé de M. Thibault, que j'ai déjà décrit dans la première partie de ma thèse.

J'ai maintenu un excès de chacun de ces oxydes en présence d'acide acétique de concentrations diverses et à des températures différentes.

Cet acide agit sur l'oxyde anhydre qu'il transforme en un produit blanc, volumineux, mais toujours amorphe, quelles que soient les conditions de l'expérience et la durée du contact. Après deux ou trois lavages à l'eau, ce composé ne contient que très peu d'acide acétique et il ne peut correspondre à un acétate défini.

Devant l'insuccès de ces méthodes, j'ai eu recours au mode de préparation utilisé avec les acides minéraux, qui consiste à obtenir le sel en solution dans l'acide et à provoquer ensuite sa cristallisation.

Avant d'entrer dans cette nouvelle série d'expériences, j'ai voulu me rendre compte de la solubilité de l'oxyde de bismuth, soit anhydre soit hydraté, dans l'acide acétique.

Solubilité de l'oxyde de bismuth dans l'acide acétique.

Dans une série de 12 petits matras numérotés, j'ai introduit de l'acide acétique de diverses concentrations, le n° 1 contenant de l'acide cristallisable pur, les autres contenant de l'acide cristallisable dilué à :

$$\frac{1}{1};\ \frac{1}{2};\ \frac{1}{3};\ \frac{1}{4};\ \frac{1}{5};\ \frac{1}{7};\ \frac{1}{10};\ \frac{1}{20};\ \frac{1}{50};\ \frac{1}{100}$$

Dans ces matras j'ai placé un excès d'oxyde de bismuth anhydre dont j'ai cherché la solubilité 1° à la température du laboratoire; 2° en maintenant les matras bien bouchés entre 80° et 90°.

Tout d'abord, j'ai constaté que la rapidité de la dissolution était bien différente dans les deux cas. Tandis qu'à froid il faut environ une semaine pour que la dissolution soit saturée, 25 à 30 heures suffisent à la température de 80°.

Pour déterminer le rapport de solubilité de l'oxyde de bismuth à froid, j'ai dosé le bismuth dans

un même volume des diverses liqueurs, prélevé dans chacun des matras après dix jours de contact.

J'ai fait de nouveaux dosages après avoir maintenu les matras bien bouchés entre 80 et 90° pendant deux jours, ce qui m'a donné le rapport de solubilité de l'oxyde à chaud.

Enfin j'ai refait les expériences précédentes avec l'oxyde de bismuth hydraté.

Ces divers essais m'ont conduit aux conclusions suivantes :

1° L'oxyde de bismuth anhydre est un peu plus soluble dans l'acide acétique que l'oxyde hydraté et dans les deux cas la dissolution s'effectue très lentement ;

2° A froid, la solubilité de l'oxyde de bismuth, anhydre ou hydraté, dépend beaucoup de la concentration de l'acide acétique. Elle est maxima avec l'acide cristallisable et elle décroit d'une façon régulière à mesure que la dilution augmente, jusqu'à devenir presque nulle pour les solutions très diluées ;

3° La chaleur, qui ne semble pas augmenter la solubilité pour les solutions diluées ou de concentration moyenne, l'augmente sensiblement pour les solutions concentrées et l'oxyde de bismuth est beaucoup plus soluble à chaud qu'à froid dans l'acide acétique cristallisable.

Ces derniers résultats m'ont permis de donner les modes de préparation de deux acétates de bismuth, un acétate acide et un acétate basique.

Acétate acide de bismuth

$(CH^3COO)^3Bi, CH^3COOH + H^2O$

(Ou acétate acide de bismuthyle : $CH^3COO\text{-}BiO, 3\ CH^3COOH$)

Préparation.

Le procédé de préparation de cet acétate est basé sur la propriété que possède l'oxyde de bismuth d'être plus soluble à chaud qu'à froid dans l'acide acétique cristallisable.

Dans un matras de 500^{cmc} on introduit 250 à 300^{cmc} d'acide acétique cristallisable et un excès d'oxyde de bismuth anhydre. On porte rapidement à la température de 80-90°, on bouche hermétiquement et on maintient cette température pendant deux jours environ. Pour cela, on se sert d'un bain-marie ou on place le matras dans une étuve munie d'un régulateur. Au bout de ce temps, on filtre rapidement le liquide dans un autre matras, on bouche et on porte dans un endroit frais.

Au bout de quelques heures, l'acétate de bismuth cristallise.

Remarque. — Cette préparation réussit également avec l'oxyde hydraté. J'emploie de préférence l'oxyde anhydre parce qu'il est plus facile à obtenir à l'état pur.

Propriétés.

L'acétate acide de bismuth ainsi obtenu se présente en groupes de prismes incolores.

Par l'action de l'eau, ce sel est décomposé en acétate basique et en acide libre qui retient de l'acétate en solution.

Il se dissout facilement dans les acides azotique, chlorhydrique, sulfurique dilués.

A l'air, il perd rapidement de l'acide acétique et au microscope on voit ses cristaux se désagréger en une série de petites lamelles. Quand il n'y a plus départ d'acide acétique, ce qu'on reconnaît à ce que le produit a totalement perdu son odeur piquante, il reste une poudre blanche cristalline qui est constituée par de l'acétate basique de bismuth : $CH^3COO-BiO$.

Procédé d'analyse.

J'ai introduit dans un matras de 120^{cmc} une prise d'essai de 2 grammes environ d'acétate de bismuth. Après avoir ajouté 2 grammes de potasse caustique et 20 grammes d'eau, j'ai fait bouillir pendant un quart d'heure en remplaçant l'eau évaporée. (Il se forme de l'acétate de potassium qui se dissout et de l'oxyde de bismuth qui tombe au fond du vase). J'ai ajouté environ 40^{cmc} d'eau et j'ai décanté sur un petit filtre taré en recevant la liqueur dans un ballon de 250^{cmc} pouvant s'adapter à un réfrigérant de Liebig. J'ai fait bouillir de nouveau le précipité d'oxyde avec un gramme de potasse dissoute dans 10^{cmc} d'eau et j'ai versé le tout sur le filtre. Sur celui-ci, j'ai lavé l'oxyde de bismuth en recevant dans le ballon l'eau de lavage.

L'oxyde, séché à l'étuve et pesé, m'a donné le poids de bismuth.

La solution contenant l'acétate de potassium a été évaporée jusqu'à environ 40^{cmc}. Après refroidissement, j'ai ajouté 2 gouttes d'hélianthine, puis de l'acide sulfurique dilué pour saturer la potasse libre jusqu'à virage de l'hélianthine, et ensuite un peu plus que la quantité d'acide sulfurique nécessaire pour déplacer l'acide acétique de l'acétate. J'ai distillé à l'aide d'un réfrigérant de Liebig et j'ai reçu l'acide acétique dans un ballon contenant un peu d'eau où il s'est dissous. Ce ballon, refroidi et fermé, communiquait par un tube coudé avec le réfrigérant et par un tube long et étroit avec l'extérieur. Après avoir lavé le réfrigérant par un courant de vapeur d'eau, j'ai dosé l'acide acétique dans le distillatum avec une solution normale de soude.

Remarque. — Ce procédé de dosage donne des résultats exacts. Si l'opération est conduite avec précaution et si on l'arrête quand la température du ballon a atteint $180-200^{o}$ (température à laquelle tout l'acide acétique a passé à la distillation), l'acide sulfurique en excès n'est pas entraîné. Cependant, il faut s'assurer que le distillatum n'en contient pas. Dans le cas contraire, on doserait sur une portion l'acidité totale et sur une autre l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryum.

J'ai analysé par ce procédé l'acétate acide de bismuth et j'ai obtenu les résultats suivants :

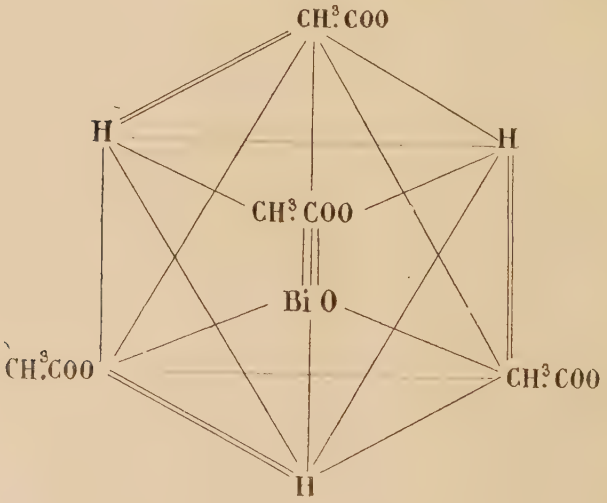
(Prise d'essai : environ 2 grammes).

	TROUVÉ		Pour $(CH^3COO)^3Bi,CH^3COOH + H^2O$
	I	II	Calculé pour 100
Bismuth (dosé en Bi^2O^3).	45,26	45,68	44,58
Acide acétique.....	50,72	50,12	51,55

INTERPRÉTATION DE LA FORMULE

Pour expliquer l'existence des acétates acides, on a généralement recours au développement d'atomicités supplémentaires, ou on admet qu'ils sont constitués par des acétates neutres dans lesquels de l'acide acétique joue le rôle d'eau de cristallisation.

La théorie des valences fractionnées, dont j'ai déjà parlé à propos des chlorures doubles, m'a permis de représenter l'acétate acide de bismuth $(CH^3COO)^3Bi$, $CH^3COOH+H^2O$ par une formule schématique qui explique bien comment ce sel perd rapidement à l'air trois molécules d'acide acétique pour se convertir en acétate basique $CH^3COO—BiO$.



Dans cette formule, où chaque trait représente un sixième de valence. on voit que les deux radicaux acétyle et bismuthyle placés au centre sont unis entre eux par une demi-valence, et dans leur ensemble par un sixième de valence avec chacun des autres éléments ou groupes d'éléments constitutifs de la molécule.

Parmi ceux-ci chacun des groupes acétyles est relié par deux sixièmes de valence à un des H voisins et par un sixième seulement à l'autre H voisin et aux deux autres groupes acétyles.

Si la grande volatilité de l'acide acétique provoque au contact de l'air la rupture de la molécule, que se passera-t-il ?

Chacun des radicaux acétyles des sommets restera évidemment uni avec l'atome d'hydrogène auquel il est le plus fortement attaché et les fractions de valences, qui les reliaient tous les deux aux autres éléments ou groupes d'éléments de la molécule, viendront compléter leur union de façon à les joindre par une valence entière. Il y aura départ de l'acide libre ainsi formé.

Quant aux fractions de valences qui unissaient les deux radicaux centraux aux autres éléments ou groupes d'éléments elles se satureront entre elles deux à deux, de telle sorte que CH^3COO et BiO seront unis par une valence entière. Il en résultera un acétate basique, composé solidement uni et parfaitement stable.

Remarque. — Cette division en sixièmes de valences

est naturellement arbitraire. En réalité il est probable que le fractionnement va beaucoup plus loin et que chacun des groupes acétyles des sommets est uni beaucoup plus fortement à un des atomes d'hydrogène voisins qu'à tous les autres éléments ou groupes d'éléments de la molécule.

D'après cette formule, l'acétate précédent ne doit pas être considéré comme un acétate acide de bismuth $(CH^3COO)^3Bi$, $CH^3COOH + H^2O$, mais comme un acétate acide de bismuthyle $CH^3COO - BiO$, $3\,CH^3COOH$ qui, perdant à l'air trois molécules d'acide acétique, se convertit en acétate neutre de bismuthyle $CH^3COO - BiO$.

Acétate basique de bismuth

$CH^3COO - BiO$

(Ou acétate neutre de bismuthyle)

Préparation.

Le procédé de préparation de cet acétate basique est basé sur la propriété que possède l'oxyde de bismuth de ne pas être sensiblement plus soluble à chaud qu'à froid dans l'acide acétique étendu.

On maintient pendant deux jours environ entre 50 et 60° un excès d'oxyde de bismuth (de préférence anhydre) avec de l'acide acétique étendu (une partie d'acide acétique ordinaire à 8° et trois parties d'eau). Au bout de ce temps la solution est à peu près saturée. On peut laisser la dissolution s'effectuer à froid,

mais dans ce cas une huitaine de jours sont nécessaires.

On filtre pour séparer l'oxyde non dissous et on porte rapidement le liquide à l'ébullition. Une partie de l'acide libre qui retenait l'acétate en solution se volatilise et l'acétate basique cristallise aussitôt. Quelques secondes d'ébullition suffisent quand la dissolution est saturée.

Le produit obtenu est lavé à l'eau froide par décantation et séché à l'étuve.

Propriétés.

L'acétate basique de bismuth est en petits cristaux blancs, lamelleux, très brillants, appartenant au système cubique. Il est très léger, $D_{18} = 4{,}504$. Il est insoluble dans l'eau et les dissolvants neutres, soluble dans les acides. L'acide sulfurique concentré, étendu d'un quart de son volume d'eau, le dissout à chaud sans déplacer l'acide acétique. Par refroidissement de la solution, il se forme des aiguilles soyeuses contenant de l'acide sulfurique et de l'acide acétique.

Il est décomposé par la chaleur vers 300°, en laissant un résidu de charbon et d'oxyde de bismuth anhydre.

CONCLUSION

Je vais résumer successivement les résultats que j'ai obtenus dans les différentes parties de ce travail :

I

Les Sels de l'acide bismuthique

1. J'ai repris, en les modifiant, les procédés de préparation qui avaient déjà été employés en vue d'obtenir des bismuthates de potassium, et qui n'avaient conduit qu'à des résultats incertains et contradictoires.

En peroxydant par le chlore en présence des alcalis l'oxyde de bismuth au moment de sa formation à partir de l'azotate, j'ai obtenu des bismuthates de K, de Na et de Ba, amorphes et partiellement décomposés par l'eau pendant les lavages. Je les considère comme des métabismuthates dérivant de l'acide BiO^3H analogue aux acides PO^3H, AsO^3H, AzO^3H, SbO^3H.

2. Au moyen d'un nouveau procédé qui consiste à faire agir l'eau oxygénée sur l'oxyde de bismuth en présence de solutions alcalines bouillantes,

j'ai préparé une série de composés cristallisés, stables et indécomposables par l'eau. Ce sont des sels mixtes de bismuthyle et de métal alcalin que j'ai désignés sous le nom de *polybismuthates alcalins*. Ils sont tous compris dans la formule générale

$$(BiO^4)^n\left((BiO)^3\right)^{n-1}(BiO)^2K \text{ ou } Na$$

a. Les composés correspondant à n = 1, étant préparés avec des solutions alcalines très concentrées, s'y dissolvent et cristallisent à l'état hydraté par refroidissement.

b. Les composés correspondant à n = 3, n = 4, n = 5, n = 6, qui sont obtenus avec des solutions alcalines de concentrations moyennes, cristallisent brusquement à l'état anhydre.

c. Avec des solutions alcalines diluées, la quantité de métal alcalin combiné devient négligeable et on peut admettre que le produit obtenu répond à la formule Bi^4O^7 ou $BiO^4\begin{matrix}\diagup BiO \\ — BiO. \\ \diagdown BiO\end{matrix}$

Je considère tous ces corps comme des orthobismuthates dérivant de l'acide BiO^4H^3, analogue aux acides PO^4H^3, AsO^4H^3, AzO^4H^3, SbO^4H^3, qui ne sont pas tous connus à l'état libre, mais dont on connaît les sels.

Cette analogie entre les acides du bismuth et ceux du phosphore, de l'arsenic, de l'azote, de l'antimoine, semblerait établir un lien de plus entre le bismuth et les métalloïdes de la famille de l'azote.

II

Chlorures et bromures doubles de bismuth et des métaux alcalins.

1. J'ai cherché à préparer par voie sèche des chlorures doubles bismutho-alcalins et les bromures doubles correspondants. En faisant agir à haute température des vapeurs de trichlorure de bismuth sur les chlorures alcalins et des vapeurs de tribromure de bismuth sur les bromures alcalins, j'ai obtenu les composés anhydres :

$BiCl^3$, 2 KCl	$BiBr^3$, 2 KBr
$BiCl^3$, NaCl	$BiBr^3$, NaBr

La facilité avec laquelle s'effectuent par action directe ces combinaisons, montre bien la différence de signe électro-chimique du bismuth et des métaux alcalins et c'est un argument de plus pour ranger le bismuth parmi les métalloïdes.

2. J'ai préparé le bromhydrate de bromure :

$$BiBr^3, 2\,HBr + 4\,H^2O$$

correspondant au bromure double $BiBr^3$, 2 KBr.

III

Acétates de bismuth

1. Les procédés qui ont été employés pour préparer les sels organiques de bismuth ne permettent pas d'obtenir des acétates définis.

2. La méthode utilisée avec les acides minéraux, qui consiste à obtenir le sel en solution dans l'acide et à provoquer ensuite sa cristallisation, m'a permis de préparer deux acétates de bismuth, un acétate acide et un acétate basique.

La préparation de l'acétate acide est basée sur la propriété que possède l'oxyde de bismuth d'être plus soluble à chaud qu'à froid dans l'acide acétique cristallisable. Il peut être représenté par la formule :

$$(CH^3COO)^3Bi,\ CH^3COOH + H^2O$$

mais je le considère plutôt comme un acétate acide de bismuthyle :

$$CH^3COO - BiO,\ 3\ CH^3COOH.$$

J'ai obtenu l'acétate basique (ou acétate neutre de bismuthyle)

$$CH^3COO — BiO$$

soit en abandonnant à l'air l'acétate acide, soit par

un procédé qui repose sur la propriété de l'oxyde de bismuth de ne pas être sensiblement plus soluble à chaud qu'à froid dans l'acide acétique dilué.

Vu et approuvé :

Le Président de la thèse,

FREBAULT.

Vu : *Le Doyen,*

CAUBET.

Vu et permis d'imprimer :

Toulouse, le 24 novembre 1902.

Le Recteur, président du Conseil de l'Université,

PERROUD.

QUESTIONS ORALES

1° *Les émétiques;*

2° *Les aloès;*

3° *Polarisation rotatoire de la lumière. — Son application à l'analyse physique des médicaments.*

Le Président de la thèse,

FREBAULT.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

Oxydes, Chlorures, Bromures, Acétates de bismuth

Oxydes de bismuth

1803. — Lampadius. — Sur le bismuthocre de Schneeberg (Méthode pratique pour analyser les minéraux), in-8°, 1803.

1812. — Davy (John). — Compte rendu de quelques expériences sur les combinaisons de différents métaux (Combinaisons de bismuth). *Philosophical Transactions,* 1re partie, p. 169.

1814. — Lagerhjelm (P.). — Expériences pour déterminer la proportion dans laquelle le bismuth s'unit au soufre et à l'oxygène. *Annals of philosophy*, nov. 1814.

1832. — Stromeyer (A.). — Sur les oxydes de bismuth. *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie.* t. XXVI, p. 548.

— Boussingault. — Sur le sous-oxyde de blomb (et de bismuth). *Annales de chimie et de physique* (2e série), t. LIV, p. 266.

1836. — Regnault (V.). — Recherches relatives à l'action de la vapeur d'eau à haute température sur les métaux et sur les sulfures métalliques; essai d'une nouvelle classification des métaux d'après leur oxydabilité (Bismuth et sulfure de bismuth). *Annales de chimie et de physique* (2e série), t. LXII, p. 337.

1837. — Jacquelain (M.). — Mémoire sur quelques combinaisons du bismuth. *Annales de chimie et de physique* (2e série), t. LXVI, p. 113.

1844. — Frémy. — Recherches sur les acides métalliques (Acides du bismuth). *Annales de chimie et de physique* (3e série), t. XII, p. 493.

— Heintz (W.). — Sur quelques combinaisons du bismuth. *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie,* t. LXIII, pp. 55 et 559.

1845. — Arppe (A. E.). — Sur quelques combinaisons du bismuth. *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie,* t. LXIV, p. 237, et *Annalen der Chemie und Pharmacie,* t. LVI, p. 237.

1853. — Flajolot. — Sur la séparation de quelques oxydes métalliques (Séparation du cuivre et du bismuth). *Annales de chimie et de physique* (3e série), t. XXXIX, p. 460.

— Schneider. — Recherches relatives au bismuth. *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie,* t. LXXXVIII, p. 45.

1855. — Schneider. — Recherches relatives au bismuth. *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie,* t. XCIV, p. 628.

1856. — Loewe (J.). — Sur la séparation quantitative de l'oxyde de bismuth et de l'oxyde de cadmium à l'aide du chromate acide de potasse. *Journal für prakt Chemie,* t. LXVII, p. 469.

1858. — Boettger. — Sur quelques oxydes nouveaux de plomb et de bismuth. *Journal für prakt Chemie,* t. LXXIII, p. 492.

1861 — Lebaigue. — De l'action de l'oxyde de bismuth sur les dissolutions des sels de sesquioxyde. *Journal de pharmacie* t. XXXIX, p. 51.

— Schiff (H.). — Recherches sur les oxydes de bismuth. *Annalen der Chemie und Pharmacie,* t. CXIX, p. 331.

1862. — Boedecker. — Sur l'acide bismuthique. *Annalen der Chemie und Pharmacie,* t. CXXIII, p. 61.

— Schrader. — Sur le peroxyde de bismuth *Annalen der Chemie und Pharmacie,* t. CXXI, p. 204.

1865. — Meunier (S.). — Dissolution de quelques oxydes métalliques dans les alcalis caustiques en fusion (Oxyde de bismuth). *Compte rendu de l'Académie des sciences,* t. LX, pp. 557 et 1233.

— Ruge (E.). — Contribution à l'histoire des combinaisons du bismuth. *Journal für prakt Chemie,* t. XCVI, p. 115.

1869. — Schneider (R.). — Sur des sulfosels nouveaux (Sulfobismuthite de potasse). *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie,* t. CXXXVI, p. 461. — Sur des sulfosels nouveaux (Sulfobismuthite de soude). *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie,* t. CXXXVIII, p. 299.

1876. — Muir (Patt.). — Sur les combinaisons du bismuth. *Chemical news,* t. XXXII, p. 277.

1877. — Muir (Patt.). — Sur quelques composés du bismuth *Journal of the chemical Society*, ann. 1877, t. I, pp. 24 et 645, t. II, pp. 40 et 128.

1878. — Muir (Patt.) — Sur quelques composés du bismuth. *Chemical news,* t. XXXV, p. 216.

1881. — Muir (Patt.). — Sur le bismuth et sur les combinaisons du bismuth. *Journal of the chemical Society,* t. XXXIX, p. 61.

1882. — Mestchersky. — Mémoire sur les sels de l'acide bismuthique (Présenté à la Société chimique russe). *Bulletin de la Soc. chim. de Paris,* ann. 1883, t. XXXIX, p. 507.

— Muir (Patt.), Hoffmeister (G.-B.) et Robbs (C.-E.). — Sur les composés du bismuth. *Journal of the chemical Society,* t. XXXIX, p. 57.

1885. — Hoffmann (C.). — Recherches sur l'acide bismuthique. *Liebig's Annalen der Chemie,* t. CCXXIII, p. 110.

1886. — Lévy (L.). — Sur quelques réactions colorées des oxydes d'antimoine et de bismuth. *Comptes rendus de l'Académie des sciences,* t. CIII, p. 1196.

1887. — Hasebroek. — Réaction de l'eau oxygénée sur l'hydrate bismuthique, nouvelle préparation facile de l'anhydride bismuthique et nouvelle réaction colorée du bismuth. *Deutsch chem. Gesellsch.*, t. XX, p. 213.

1888. — Léger (E.). — Sur une réaction caractéristique du bismuth *Bulletin de la Soc. chim. de Paris,* ann. 1888, t. L, p. 91.

— Muir (Patt.) et Carnegie (D.-J.). — Sur les bismuthates. *Journal of the chemical Society,* t. LI, p. 77.

1889. — Muir (Patt.). et Hutchinson (A.). — Sur une variété cubique de l'oxyde bismutheux. *Journal of the chemical Society,* t. LV, p. 143.

1891. — André (G.). — Sur l'acide bismuthique. *Comptes rendus de l'Académie des sciences,* ann. 1891, t. CXIII, p. 860.

1898. — Vanino (L.) et Treubert (F.). — Sur l'oxydule de bismuth. *Deutsch chem. Gesellsch,* t. XXXI, p. 1113.

— Moissan (H.). — Nouvelle méthode de préparation des carbures par l'action du carbure de calcium sur les oxydes (Oxyde de bismuth). *Bulletin de la Soc. chim. de Paris,* ann. 1898, t. XIX, p. 874.

1899. — Schlagdenhauffen et Pagel. — Sur un nouveau procédé de dosage de l'oxyde de carbone (Par l'oxyde de bismuth) *Comptes rendus de l'Académ. des sciences,* t. CXXVIII, p. 309.

— Schneider (R.). — Sur le sous-oxyde de bismuth. *Journal fur prakt. Chemie* (2e série), t. LVIII, p. 562.

— Vanino (L.) et Treubert (F.). — Sur l'oxydule de bismuth. *Deutsch chem. Gesellsch,* t. XXXII, p. 1072.

1900. — Vanino (L.) et Hauser (O.). — Note sur l'action de l'hydrogène sulfuré sur le peroxyde de plomb (et de bismuth). *Deutsch chem. Gesellsch*, t, XXXIII, p. 625.

— Oddo (G.) et Serra (E.). — Action des anhydrides arsénieux (et des oxydes correspondants d'antimoine et de bismuth), sur le protochlorure de soufre. *Gazetta chimica italiana* (II), t. XXIX, p. 355.

— Baudran. — Etude sur les émétiques, thèse de doctorat (pharmacie), janvier 1900, p. 18.

— Castets (J.). — Nouveau mode de préparation et applications analytiques de l'anhydride bismuthique. *Bulletin de la Soc. de Pharmacie de Bordeaux,* 41me année, août 1901.

1901. — Thibault (P.). — Sur l'oxyde de bismuth. *Bulletin de la Soc. chimique de Paris,* ann. 1901, t. XXV, p. 155 ; *Journal de pharm. et de chimie* (6e série), t. XII, p. 559.

— Tanatar (S.). — Sous-oxyde de bismuth. *Zeitung inorg. Chemie,* t. XXVII, p. 437.

1902. — Aloy (J.). — Action de l'oxyde de bismuth sur diverses solutions métalliques. *Bulletin de la Soc. chimique de Paris,* ann. 1902, t. XXVII, p. 136.

Chlorures et bromures de bismuth

1828. — Sérullas. — Bromures d'arsenic et de bismuth. *Annales de Chimie et de Physique* (2), t. XXXVIII, p. 318.

1837. — Jacquelain (M.). — Mémoire sur quelques combinaisons du bismuth. *Annales de Chimie et de Physique* (2), t. LXVI, p. 113.

1845. — Arppe (A.-E.). — Sur quelques combinaisons du bismuth. *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie,* t. LXIV, p. 237 ; *Annalen der Chemie und Pharmacie,* t. LVI, p. 237 et *Berzelius Jahresb.*, t. XXV, p. 284.

1858. — Rammelsberg. — Sur les chlorures doubles de bismuth et de potassium, de bismuth et d'ammonium. *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie,* t. CVI, p. 145.

1859. — Nicklès. — Sur les bromures et les iodures définis de bismuth, d'antimoine et d'arsenic. *Comptes rendus de l'Acad. des Sciences,* t. XLVIII, p. 837.

— Weber (R.). — Remarques sur les combinaisons du bismuth avec le chlore, le brome et l'iode. *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie,* t. CVII, p. 596.

1861. — Lebaigue. — Note sur un nouvel oxychlorure de bismuth, *Journal de pharmacie*, t. XXXIX, p. 108.

— Nicklès. — Sur les combinaisons éthyliques des bromures de bismuth, d'antimoine et d'arsenic. *Comptes rendus de l'Acad. des Sciences*, ann. 1861, t. LII, p. 396.

1876. — Domeyko. — Daubreite (oxychlorure de bismuth). *Comptes rendus de l'Acad. des Sciences*, ann. 1876. t. LXXXII, p. 922.

— Muir (Patt.). — Sur quelques composés du bismuth. *Chemical news*, t. XXXIII, p. 119.

1883. — Atkinson (R.-V.). — Sur quelques composés d'antimoine et de bismuth renfermant deux halogènes. *Journal of the chemical Society*, t. XLIII, p. 289.

1885. — Cavazzi (A.). — Sur l'action de l'hydrogène phosphoré gazeux sur le trichlorure de bismuth. *Gazetta chimica italiana*, t. XIV, p. 219.

1888. — Engel (R.). — Sur les chlorhydrates de trichlorure d'antimoine, de trichlorure de bismuth et de pentachlorure d'antimoine. *Bulletin de la Soc. chimique de Paris*, ann. 1888, t. L, p. 146.

1891. — Causse (H.). — Sur la dissolution du chlorure de bismuth dans les solutions saturées de chlorure de sodium. *Comptes rendus de l'Acad. des Sciences*, ann. 1891, t. CXIII, p. 547.

— Causse (H.). — Sur la dissolution du chlorure de bismuth dans les solutions saturées de sel ammoniac et de chlorure de sodium et sur les salicylates de bismuth. *Bulletin de la Soc. chim. de Paris*, ann. 1891 (3me série), t. VI, p. 840.

1892. — Meyer (V.). — Sur le bromure de bismuth. *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CCLXIV, p. 122.

— Ditte (A.). et Metzner (R.). — Action du bismuth sur l'acide chlorhydrique. *Comptes rendus de l'Acad. des Sciences*, ann. 1892, t. CXV, p. 1303

1893. — Pliny Brigham. — Sur les sels doubles halogénés du bismuth. *Amer. chemical Journal*, t. XIV, p. 164.

1895. — Thomas (V.). — Action de l'acide nitrique sur quelques chlorures métalliques (chlorure de bismuth). *Bulletin de la Soc. chimique de Paris*, ann. 1895 (3e série), t. XIII, p. 1009.

— Muir (Patt.) et Eagles (M.). — Sur l'action mutuelle des composés halogénés du bismuth et de l'acide sulfhydrique. *Journal of the chemical Society*, t. LVII, p. 90.

1896. — Thomas (V.). — Action du peroxyde d'azote et de l'air sur le chlorure de bismuth. *Bulletin de la Soc. chimique de Paris,* ann. 1896, t. XV, p. 469.

— Thomas (V.). — Sur le bichlorure de bismuth. *Bulletin de la Soc. chimique de Paris,* ann. 1896, t. XV, p. 758.

— Thomas (V.). — Action de l'air et du peroxyde d'azote sur les bromure et iodure de bismuth. *Bulletin de la Soc. chimique de Paris,* ann. 1896. t. XV, p. 760.

1900. — De Schulten (A.). — Sur la production de sels de bismuth cristallisés (oxychlorure, oxybromure, oxyiodure). *Bulletin de la Soc. chimique de Paris,* ann. 1900, t. XXIII, p. 156.

— Hauser (O.) et Vanino (L.). — Sur les sels doubles de chlorure de bismuth avec quelques bases organiques. *Deutsch chem. Gesellsch,* t. XXXIII, p. 2271.

1901. — Vanino (L.) et Hauser (O.). — Combinaisons du chlorure de bismuth avec les bases organiques. *Deutsch chem. Gesellsch,* t. XXXIV, p. 416.

— Schiff (H.). — Combinaisons de l'aniline et de la quinoléine avec les trichlorures métalliques (trichlorure de bismuth). *Deutsch chem. Gesellsch,* t. XXXIV, p. 804.

Acétates de bismuth

1885. — Hoffmann (C.). — Recherches sur l'acide bismuthique. *Liebig's Annalen der Chemie,* t. CCXXIII, p. 117.

1897. — Tarugi (N.). — Action de l'acide thioacétique sur les solutions des sels métalliques (sels de bismuth). *Gazetta chimica italiana,* t. XXVII (I), p. 316.

Valences fractionnées

1900. — Frebault (A). — La théorie des valences fractionnées. Ses applications à l'atomicité absolue des éléments, à la constitution chimique des corps et à la cohésion. (Paul Bousrez, éditeur, Tours.)

Toulouse. — Imp. G. Berthoumieu, 15, rue Denfert-Rochereau. — 11-1902